



**Pedro Miguel Sousa
Pastor**

**Estudo da incorporação de aditivos de auto-
reparação no desempenho e propriedades de
produtos anticorrosivos industriais**



**Pedro Miguel Sousa
Pastor**

**Estudo da incorporação de aditivos de auto-
reparação no desempenho e propriedades de
produtos anticorrosivos industriais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor João André da Costa Tedim, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação do Engenheiro Duarte Filipe da Silva Martins, Supervisor de Investigação e Desenvolvimento de Produtos Industriais da CIN-Corporação Industrial do Norte.

Dedico esta dissertação aos meus pais, à minha namorada e aos meus orientadores. Depois de muito esforço, dedicação e ajuda de todos esta etapa ficou concluída. Cada gota de suor valeu a pena.

o júri

presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Silva

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira Costa

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João André da Costa Tedim

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Aos meus orientadores académicos, Prof. João Tedim e Prof. Ana Barros, pelo constante acompanhamento, mesmo à distância, pelos constantes conselhos, pela disponibilidade, pela motivação, pelo incentivo, pela exigência e por toda a ajuda.

Ao meu orientador da CIN, Duarte Martins, pelo acompanhamento permanente, pela disponibilidade, pela compreensão, pelo à vontade desde o primeiro dia, pela motivação, pelo incentivo, pelos conselhos, por tudo o que me ensinou e por ser um modelo exemplar para mim do profissional que espero um dia vir a ser.

À CIN, na pessoa do Eng. João Machado, a oportunidade de pertencer a uma empresa líder em Portugal e por me receber de braços abertos durante 5 meses para a realização desta dissertação. Procurei agradecer todos os dias, sendo o mais profissional possível.

À equipa de analistas e engenheiros do laboratório dos Produtos Industriais da CIN pelo acolhimento, pelo apoio, pela disponibilidade, pela boa disposição, pela ajuda, pelo incentivo, pelos conselhos, por me fazerem sentir parte da equipa e, principalmente, pela amizade.

Um agradecimento especial ao Sr. Luís Nunes pela ajuda diária, pelos conhecimentos que me transmitiu, pelo apoio, incentivo, conselhos e motivação diária. Se alguma coisa sei de tintas hoje, em grande parte, devo-o a si. Foi mais do que um colega de trabalho, é um amigo e conselheiro que levarei deste estágio para a vida.

Aos meus amigos e família que me acompanharam ao longo de todo o percurso e contribuíram também para o meu sucesso e para aquilo que sou hoje.

Aos meus pais e ao Luís por me possibilitarem a realização desta etapa, pelo apoio e incentivo constante ao longo de todo o meu percurso académico. Obrigado por tudo.

À Cláudia pela paciência, pela força e pela ajuda que me dás diariamente. Para o ano estarás no meu lugar e eu espero poder acompanhar-te e celebrar contigo o teu sucesso. Que seja uma vida conjunta cheia de celebrações.

“Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós.”

palavras-chave

Revestimento, epoxídico, alquídico, corrosão, auto-reparação, LDHs

resumo

Face à tendência atual do uso de revestimentos funcionais na inibição ou retardação da corrosão, esta dissertação teve como objetivo o estudo da incorporação de novos aditivos com capacidade de auto-reparação, usualmente designados por *self-healing*, no desempenho e propriedades de primários anticorrosivos industriais para aplicação em substratos de aço.

O estudo consistiu na incorporação de aditivos nanoestruturados à base de hidróxidos duplos lamelares (LDHs), com e sem inibidores de corrosão intercalados, em dois primários anticorrosivos industriais de naturezas diferentes: um primário epoxídico de base solvente de dois componentes e um primário alquídico de base aquosa.

A primeira parte deste trabalho consistiu no fabrico e controlo das diferentes formulações de cada primário em estudo: (i) sistema padrão, (ii) uma formulação com incorporação de 1 a 5 % de LDHs sem inibidor e (iii) uma formulação com incorporação de 1 a 5 % de LDHs com inibidores de corrosão combinados, nomeadamente nitrito e benzotriazol. De seguida, realizaram-se na CIN ensaios de avaliação das suas propriedades mecânicas, nomeadamente, os ensaios de dureza pendular Persoz, aderência quadrícula, resistência ao choque e flexibilidade mandril cónica, assim como os ensaios de envelhecimento acelerado de nevoeiro salino, câmara de humidade e estabilidade acelerada, de acordo com as respetivas normas. Os parâmetros de monitorização nos ensaios de resistência ao nevoeiro salino e câmara de humidade consistiram na avaliação da corrosão e empolamento generalizados e da corrosão e delaminação no corte. Os diferentes revestimentos foram também caracterizados nos laboratórios do grupo CICECO da Universidade de Aveiro recorrendo às técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia de infravermelhos e microscopia eletrónica de varrimento, de forma a correlacionar os resultados dos testes industriais com a composição, morfologia e propriedades barreira dos revestimentos em estudo.

Os resultados demonstram que a adição destes aditivos aos revestimentos em estudo não é um processo simples, tendo levado à redução das propriedades barreira destes revestimentos e ao surgimento de empolamento aquando da sua exposição aos ensaios de envelhecimento acelerado, sendo este fenómeno especialmente notório no primário epóxido de base solvente contendo LDHs sem inibidor de corrosão na sua composição.

Face aos resultados obtidos sugere-se o estudo da incorporação destes aditivos em primários de natureza diferente, nomeadamente de base aquosa, bem como a modificação dos LDHs de forma a melhor controlar a sua interação com a matriz polimérica dos revestimentos.

keywords

Coatings, epoxy, alkyd, corrosion, self-healing, LDHs

abstract

Due to the current trend of the use of functional coatings in corrosion inhibition or retardation, the aim of this thesis is to study the incorporation of new additives with functional self-healing capacity and subsequent effect on the performance and properties of industrial anti-corrosion primers for application in steel substrates.

This study consisted of the incorporation of nanostructured additives based on layered double hydroxides (LDHs), with and without intercalated corrosion inhibitors, in two industrial anticorrosive primers of different natures: a two-component solvent-based epoxy primer and an aqueous-based alkyd primer.

The first part of this work consisted of the manufacture and control of the different versions of each primer being studied: (i) standard system, (ii) a version incorporating 1 to 5% LDHs without inhibitor and (iii) 1 to 5% LDHs with combined corrosion inhibitors, namely nitrite and benzotriazole. Then, to evaluate the mechanical properties of the coatings, different tests were carried out at CIN: tests of Persoz pendulum hardness, ridge adhesion, shock resistance and conical mandrel flexibility. In addition, accelerated aging tests, also performed at CIN, were carried out. These include neutral salt spray, humidity chamber and accelerated stability, all according to the respective standards. The monitoring parameters in the test of neutral salt spray and humidity chamber were the generalized corrosion and blistering, the corrosion and the delamination in the scribe.

Finally, the different coatings were also characterized using electrochemical impedance spectroscopy, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy, in the laboratories of CICECO in the University of Aveiro, to correlate the results of the industrial tests with the composition, morphology and barrier properties of the coatings.

The results demonstrate that the addition of these additives to the coatings under study is not a simple process, with problems such as the reduction of barrier properties and occurrence of osmotic blistering when subjected to neutral salt spray and humidity chamber tests, especially for the solvent-based epoxy primer in the presence of LDHs without corrosion inhibitor.

Considering the results obtained, we suggest the incorporation of these additives into primers of a different nature, namely aqueous-based, as well as the modification of LDHs to better control their interaction with the polymer matrix of the coatings.

Índice

Índice	xi
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
Nomenclatura	xvii
1. Introdução	1
1.1. Indústria das tintas	1
1.2. CIN- Corporação Industrial do Norte	1
1.3. Motivação e enquadramento do projeto	2
1.4. Sinopse	2
2. Revisão bibliográfica	3
2.1. Revestimento por pintura	3
2.1.1. Esquemas de pintura	3
2.1.2. Componentes de uma tinta	5
2.1.2.1. Resinas	6
2.1.2.1.1. Resinas epoxídicas	6
2.1.2.1.2. Resinas alquídicas	7
2.1.3. Revestimentos de base aquosa e base solvente	8
2.2. Corrosão	9
2.2.1. Corrosão do ferro	9
2.2.2. Proteção por inibição através da utilização de pigmentos anticorrosivos	11
2.3. Novas tendências de revestimentos	14
2.3.1. Auto-reparação estrutural	15
2.3.2. Auto-reparação funcional	16
3. Parte experimental	19
3.1. Descrição técnica	19
3.1.1. Fabrico do primário epóxido base solvente	19
3.1.2. Fabrico do primário alquídico base aquosa	21
3.1.3. Preparação do substrato	22

3.1.4. Aplicação dos produtos	22
3.1.5. Ensaios de avaliação da resistência mecânica.....	23
3.1.6. Ensaios de envelhecimento acelerado	25
3.1.7. Ensaios de caracterização dos revestimentos	27
4. Resultados e discussão.....	29
4.1. Primário anticorrosivo epóxico de base solvente	29
4.1.1. Avaliação da resistência mecânica dos revestimentos	29
4.1.2. Avaliação da resistência dos revestimentos aos ensaios de envelhecimento acelerado	31
4.1.3. Ensaios de caracterização dos revestimentos	39
4.2. Primário anticorrosivo alquídico de base aquosa	43
4.2.1. Avaliação da resistência mecânica dos revestimentos	43
4.2.2. Avaliação da resistência dos revestimentos aos ensaios de envelhecimento acelerado	44
4.2.3. Ensaios de caracterização dos revestimentos	52
4.3. Balanço global de ambos os primários aditivados.....	53
5. Conclusão	55
6. Bibliografia.....	57
Apêndices	61
Apêndice A- Controlo das diferentes formulações de ambos os primários anticorrosivos fabricados	61
Apêndice B- Ensaio de nevoeiro salino das diferentes formulações de ambos os primários anticorrosivos em estudo.....	63
Apêndice C- Ensaio de câmara de humidade das diferentes formulações de ambos os primários anticorrosivos em estudo.....	68
Apêndice D- Ensaio de dureza pendular Persoz	73
Apêndice E- Ensaio de aderência quadrícula.....	74
Apêndice F- Ensaio de resistência ao choque.....	75
Apêndice G- Ensaio da flexibilidade mandril cónica	76
Apêndice H- Espetroscopia de impedância eletroquímica	77
Apêndice I- Espetroscopia infravermelha.....	78

Lista de Figuras

Figura 1- Contribuição das diversas áreas de negócio para o volume global de vendas da CIN.[7].....	2
Figura 2- Esquema de pintura simples aplicado num substrato de aço.	4
Figura 3- Constituintes principais de uma tinta. [1]	5
Figura 4-Constituintes principais de uma tinta de base solvente, em volume. [16]	6
Figura 5- Esquematização da reação de cura do sistema epóxico-amina. [9]	7
Figura 6- Distinção de função passiva e ativa quando associada a pigmentos. [1]	11
Figura 7- Aparência morfológica de uma camada de tinta para diferentes valores de PVC. A preto encontra-se representado o veículo fixo e a branco as cargas. [25].....	13
Figura 8- Variação das principais características de uma película de revestimento com o PVC. [1]	13
Figura 9- Variação das propriedades da tinta, em função da razão PVC/CPVC. [24]	14
Figura 10- Demonstração do efeito <i>self-healing</i> estrutural. [32].....	16
Figura 11- Instrumento semelhante ao utilizado para a medição da dureza pendular Persoz. [46].....	24
Figura 12- Mandril cónico utilizado para a avaliação da flexibilidade. [48].....	25
Figura 13- Equipamento semelhante ao utilizado no ensaio de resistência ao choque. [50].....	25
Figura 14- Valores do ensaio de dureza pendular Persoz, realizado 24 e 7 dias após da aplicação no vidro, para os revestimentos aditivados (sem e com inibidores).	30
Figura 15- Corrosão do corte dos revestimentos correspondentes às formulações com aditivo sem inibidores de corrosão, em função do tempo exposto a nevoeiro salino.	31
Figura 16- Corrosão do corte dos revestimentos correspondentes às formulações com aditivo com mistura de inibidores de corrosão, em função do tempo exposto a nevoeiro salino.....	31
Figura 17- Delaminação do corte, em função do tempo exposto a nevoeiro salino, para os revestimentos com incorporação dos aditivos sem inibidores.....	33
Figura 18- Delaminação do corte, em função do tempo exposto a nevoeiro salino, para os revestimentos com incorporação dos aditivos com mistura de inibidores.....	33
Figura 19- Provetes revestidos com as formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,branco}$ após término do ensaio de nevoeiro salino.	34
Figura 20- Corrosão no corte, em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade, para os revestimentos com incorporação do aditivo sem inibidores de corrosão.	35
Figura 21- Corrosão no corte, em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade, para os revestimentos com incorporação do aditivo com mistura de inibidores de corrosão.	35
Figura 22- Delaminação do corte, em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade, nos revestimentos com incorporação do aditivo sem inibidores.....	37
Figura 23- Delaminação do corte, em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade, nos revestimentos com incorporação do aditivo com mistura de inibidores.....	37

Figura 24- Provetes revestidos com as formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,branco}$ após término do ensaio de câmara de humidade.	38
Figura 25- Grau de moagem inicial e após o ensaio de estabilidade acelerada para as formulações com aditivo (sem e com inibidores).	39
Figura 26- Viscosidade inicial e após o ensaio de estabilidade acelerada para as formulações com aditivo (sem e com inibidores).	39
Figura 27- Respostas obtidas para a formulação $F_{ep,0,1}$ após os períodos de imersão: 1h, 24h e 2 semanas.	40
Figura 28- Respostas obtidas para as formulações $F_{ep,0,1}$, $F_{ep,2,5,branco}$ e $F_{ep,2,5,inib}$ após 1 semana de imersão.	40
Figura 29- Superfície dos revestimentos das formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,inib}$, respetivamente, analisada por SEM.	42
Figura 30 Secção do corte dos revestimentos das formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,inib}$, respetivamente, analisada por SEM.	42
Figura 31- Valores do ensaio de dureza pendular Persoz, realizado 24 e 7 dias após da aplicação no vidro, para os revestimentos aditivados (sem e com inibidores).	43
Figura 32- Evolução da corrosão no corte, em função do tempo exposto ao ciclo de nevoeiro salino para os revestimentos aditivados sem inibidores.	45
Figura 33- Evolução da corrosão no corte, em função do tempo de exposição ao ensaio de nevoeiro salino para os revestimentos aditivados com mistura de inibidores.	45
Figura 34- Evolução da delaminação no corte, em função do tempo para as formulações aditivadas sem inibidores de corrosão.	46
Figura 35- Evolução da delaminação no corte, em função do tempo para as formulações aditivadas com mistura de inibidores de corrosão.	47
Figura 36- Provetes revestidos com as formulações $F_{al,2,5,inib}$ e $F_{al,2,5,branco}$ após término do ensaio de nevoeiro salino.	48
Figura 37- Provetes revestidos com as formulações $F_{al,2,5,branco}$ e $F_{al,1,branco}$ após término do ensaio de câmara de humidade.	50
Figura 38- Grau de moagem inicial e após o ensaio de estabilidade acelerada para as formulações com aditivo (sem e com inibidores).	51
Figura 39- Viscosidade inicial e após o ensaio de estabilidade acelerada para as formulações com aditivo (sem e com inibidores).	51
Figura 40- Comparação das respostas obtidas para a formulação $F_{al,0,1}$ após os períodos de imersão: 1h, 24h e 1 semana.	52
Figura 41- Comparação das respostas obtidas para as formulações $F_{al,0,1}$, $F_{al,1,branco}$, $F_{al,2,5,branco}$, $F_{al,2,5,inib}$ e $F_{al,5,inib}$ após 1 hora de imersão.	53

Lista de Tabelas

Tabela 1- Formulações fabricadas do primário anticorrosivo epóxico de base solvente, com as respectivas incorporações dos diferentes LDHs em estudo.	20
Tabela 2- Formulações fabricadas do primário anticorrosivo alquídico de base aquosa, com as respectivas incorporações dos diferentes LDHs em estudo.	21
Tabela 3- Espessura húmida aplicada, em função do teor de sólidos dos produtos e espessura seca obtida.	23
Tabela 4- Avaliação do empolamento generalizado em função do tempo de exposição a nevoeiro salino, nos revestimentos com a incorporação dos aditivos sem inibidores.	32
Tabela 5- Avaliação do empolamento generalizado em função do tempo de exposição a nevoeiro salino nos revestimentos com a incorporação dos aditivos contendo inibidores de corrosão.	32
Tabela 6 Avaliação do empolamento generalizado em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade, para os revestimentos com aditivação sem inibidores.	36
Tabela 7- Avaliação do empolamento generalizado após terminado o ensaio da câmara de humidade para os revestimentos com adição de aditivos com mistura de inibidores.	36
Tabela 8- Avaliação da corrosão generalizada nos provetes após 170 horas de exposição a nevoeiro salino para os revestimentos aditivados sem inibidores.	44
Tabela 9- Avaliação da corrosão generalizada nos provetes após 170 horas de exposição a nevoeiro salino para os revestimentos aditivados com inibidores.	44
Tabela 10- Avaliação do empolamento generalizado em função do tempo de exposição a nevoeiro salino, nos revestimentos com a incorporação dos aditivos sem inibidores.	46
Tabela 11- Avaliação do empolamento generalizado em função do tempo de exposição a nevoeiro salino, nos revestimentos com a incorporação dos aditivos com inibidores.	46
Tabela 12- Avaliação do empolamento no corte em função do tempo de exposição a nevoeiro salino, nos revestimentos com a incorporação dos aditivos sem inibidores.	47
Tabela 13- Avaliação do empolamento no corte em função do tempo de exposição a nevoeiro salino, nos revestimentos com a incorporação dos aditivos com inibidores.	47
Tabela 14- Avaliação da corrosão no corte em função do tempo exposto ao ensaio da câmara de humidade para os revestimentos com incorporação dos aditivos sem inibidores.	48
Tabela 15- Avaliação da corrosão no corte em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade para os revestimentos com incorporação dos aditivos com inibidores.	49
Tabela 16- Avaliação do empolamento generalizado após terminado o ensaio de câmara de humidade para os revestimentos com adição de aditivos sem inibidores.	49
Tabela 17- Avaliação do empolamento generalizado após terminado o ensaio de câmara de humidade para os revestimentos com adição de aditivos com inibidores.	49

Tabela 18- Avaliação da delaminação no corte após 120 horas de ensaio para os revestimentos com incorporação do aditivo sem inibidores.....	49
Tabela 19- Avaliação da delaminação no corte após 120 horas de ensaio para os revestimentos com incorporação do aditivo com mistura de inibidores.....	50

Nomenclatura

Notação

2K	Produto de 2 componentes (tinta+endurecedor)	
AO	Índice de absorção de óleo	$g_{\text{óleo}}/g_{\text{pigmento}}$
C	Capacitância	F
E	Potencial do sistema	V
E ₀	Amplitude do sinal de potencial	V
F _i	Formulação i	
I	Corrente do sistema	A
I ₀	Amplitude do sinal da corrente	A
j	Unidade imaginária	
M	Metal hipotético	
n	Número de elétrons de valência	
R	Resistência	Ω
Z	Impedância eletroquímica	Ω
Z _C	Impedância do condensador	Ω

Letras gregas

ρ	Densidade	$kg \cdot m^{-3}$
ω	Frequência angular	$rad \cdot s^{-1}$
θ	Ângulo de fase	rad

Índices

al	Primário alquídico
branco	LDHs sem inibidor de corrosão intercalado
ep	Primário epóxido
inib	LDHs com mistura de inibidores de corrosão intercalados
n	Percentagem de incorporação de aditivo, $n \in \{0, 1, 2.5, 5\}$

Lista de Acrónimos

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	<i>Attenuated total reflection</i>
BTA	Benzotriazol
COV	Compostos orgânicos voláteis
CPVC	<i>Critical pigment volume concentration</i>
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>
FT-IR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
I&D	Investigação e Desenvolvimento
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IV	Radiação infravermelha
LDH	<i>Layered double hydroxides</i>
NP	Norma portuguesa
OHSAS	<i>Occupational Health and Safety Assessment Series</i>
PIB	Produto interno bruto
PVC	<i>Pigment volume concentration</i>
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
UV	Radiação ultravioleta

1. Introdução

1.1. Indústria das tintas

O surgimento dos primeiros revestimentos data de cerca de 3000 anos a.C., no Egito, com o uso de vernizes e esmaltes a partir da cera de abelha, gelatina e argila.[1] Ao longo dos tempos, a necessidade de proteger os materiais levou a que a atividade de produção de revestimentos sofresse e, continue a sofrer, constantes desenvolvimentos sendo a complexidade das formulações cada vez maior. Atualmente, a utilização de revestimentos não visa apenas conferir proteção e embelezamento aos substratos; conferem também propriedades funcionais tais como antiderrapantes, isoladoras, condutoras e refletoras. [2]

Da necessidade de desenvolvimento de revestimentos com maior durabilidade e eficácia emergiu um novo conceito de revestimento, os denominados *smart coatings*, ou revestimentos inteligentes, que se distinguem dos demais pelas propriedades químicas e mecânicas funcionais que possuem, tais como a de auto-regeneração, autolimpeza, resistência anticorrosiva e resistência a ataques microbianos. A necessidade da obtenção destas propriedades tem levado a um aumento significativo da procura de tecnologias inovadoras, especialmente por parte das indústrias automóvel e aeroespacial, do setor marítimo e da construção civil. Estas tecnologias permitem aos revestimentos responderem a alterações das condições ambientais que os rodeiam incluindo a temperatura, a pressão e o pH. Pelas razões já apresentadas e pela crescente penetração destes produtos nos diferentes setores da indústria, estima-se um crescimento da procura e produção destas novas tecnologias nos próximos anos. [3,4]

De acordo com um relatório da *Grand View Research, Inc*, estima-se que o mercado global dos *smart coatings* atinja os 10 mil milhões de euros até 2024. Porém, as crescentes preocupações ambientais relacionadas com o uso de nanomateriais, a necessidade de desenvolvimento de revestimentos mais ecológicos, bem como o elevado custo associado a estas novas tecnologias poderão ser obstáculos aos volumes previstos alcançar até 2024. [4]

1.2. CIN- Corporação Industrial do Norte

A marca CIN foi criada em 1917 e desde então tem sofrido uma constante evolução. A política contínua de investigação, desenvolvimento e inovação leva a CIN a realizar um investimento anual em I&D de cerca de 6 milhões de euros, permitindo-lhe a contínua introdução de produtos inovadores no mercado. Para além de satisfazerem necessidades latentes, estes novos produtos apresentam um impacto significativo no seu volume de negócios, com um contributo de cerca de 13 %.[5] A CIN dedica-se exclusivamente ao negócio das tintas e vernizes, atuando nos segmentos de mercado de Construção Civil, Indústria e Proteção Anticorrosiva (Figura 1). Juntamente com os investimentos em I&D, a CIN tem também dedicado esforços significativos na redução da sua pegada ecológica em todas as suas vertentes de atuação. A empresa possui certificação relativa ao seu Sistema de Gestão da Qualidade (ISO 9001:2008), Sistema de Gestão Ambiental (ISO 14001:2012) e Sistema de Gestão de Segurança e Saúde no Trabalho (OHSAS 18001:2007/NP 4397:2008). [6]



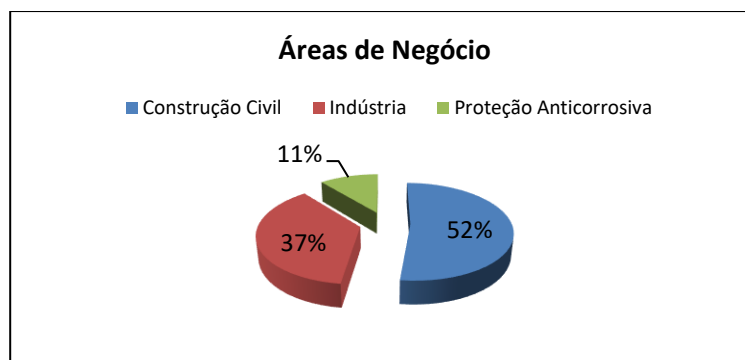


Figura 1- Contribuição das diversas áreas de negócio para o volume global de vendas da CIN.[7]

A CIN, líder ibérica desde 1995, atingiu um patamar de reconhecimento internacional elevado, figurando entre os maiores grupos da Europa e do Mundo no sector das tintas e vernizes. Em 2017, ano em que comemorou o seu primeiro centenário, atingiu um volume de negócios global de 232 milhões de euros, valendo-lhe o 20º lugar no *ranking* europeu e o 56º lugar no *ranking* mundial de produtores de tintas e revestimentos, *ranking* este liderado pela PPG, seguido da AkzoNobel com um volume de negócios de 14,3 e 10,7 mil milhões de euros, respetivamente. [7,8]

1.3. Motivação e enquadramento do projeto

Face à tendência futura do aumento da procura de revestimentos funcionais, ou *smart coatings*, este projeto enquadra-se na intenção da CIN em acompanhar a evolução do mercado relativamente a estas tecnologias, propondo-se a estudar a incorporação de aditivos responsáveis pela funcionalização dos revestimentos em primários anticorrosivos industriais já comercializados. A escolha dos produtos em estudo baseia-se na melhoria contínua dos mesmos, de forma a tornarem-se mais eficientes. Nesse sentido, o objetivo desta dissertação visa o desenvolvimento de formulações de primários epóxico de base solvente e alquídico de base aquosa contemplando a incorporação de nanopartículas LDHs fornecidas pela Smallmatek, com inibidores de corrosão intercalados, de modo a avaliar o seu desempenho ao nível da auto-reparação, e compará-lo com o de formulações de referência (sem adição de partículas e com adição de partículas sem inibidor).

1.4. Sinopse

Esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos.

O primeiro refere-se à introdução, no qual é feito um resumo da indústria das tintas e a sua evolução ao longo dos anos e da empresa CIN, sendo apresentada também a motivação e objetivos deste trabalho. No segundo capítulo encontra-se a revisão bibliográfica com a exposição dos conteúdos necessários para a compreensão de todo o trabalho realizado. No terceiro capítulo distinguem-se os tipos de aditivos estudados, bem como a metodologia e os ensaios realizados. No quarto capítulo são expostos os resultados obtidos ao longo do trabalho, juntamente com a sua discussão. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões, bem como algumas sugestões para trabalho futuro. No sexto e último capítulo, encontram-se todas as referências utilizadas para a elaboração desta dissertação.

2. Revisão bibliográfica

Um revestimento é uma camada de material de proteção e/ou acabamento aplicado sobre a superfície de um substrato, com o objetivo de providenciar valor decorativo e estético e de conferir proteção face à erosão provocada por ação da intempérie (tais como humidade, sol e vento) e características específicas às superfícies nas quais é aplicado (tais como metais, madeira, entre outros). Os revestimentos são utilizados fundamentalmente como barreira entre a superfície dos materiais nos quais são aplicados e o seu meio envolvente.

Atualmente, múltiplos tipos de revestimentos são utilizados, dependendo da superfície onde serão aplicados e das propriedades finais pretendidas. Dos diversos revestimentos possíveis (gesso, placas de aglomerado laminado, revestimentos cerâmicos, as rochas, a madeira, etc.), o mais comum é o revestimento pintura. [9]

2.1. Revestimento por pintura

As tintas são atualmente o material mais utilizado para revestimento de superfícies, quer na construção civil, quer na indústria, dado o seu relativo baixo custo e a sua elevada eficácia no desempenho da sua função, quando comparado com outros revestimentos, aliada a uma constante evolução tecnológica dos seus componentes e métodos de produção e de aplicação empregues.

Segundo a norma ISO 4618:2014, define-se “tinta” como um produto de pintura pigmentado líquido, em pasta ou em pó que, quando aplicado num substrato, forma uma película opaca dotada de propriedades protetoras, decorativas ou técnicas particulares. [10]

Para além da função decorativa e protetora das tintas, estas podem ser formuladas de forma a conferir atributos específicos. Exemplos são os revestimentos bactericidas para utilizar em paredes interiores de hospitais, os revestimentos anti-vegetativos para impedir a fixação de organismos marinhos nos cascos do navio e os revestimentos antiderrapantes para utilizar no chão de ginásios. [9]

2.1.1. Esquemas de pintura

O revestimento de um substrato por pintura resulta na aplicação de um esquema de pintura que, segundo a Norma ISO 4618:2014, consiste numa combinação de múltiplas camadas de produtos diferentes, com funções bem definidas, aplicadas no substrato. Contudo, um esquema de pintura pode comportar a aplicação de apenas uma camada (monocamada). Convencionalmente, a aplicação de um esquema de pintura comporta várias fases: a preparação da superfície, a aplicação do primário, a aplicação de um revestimento intermédio ou subcapa (se aplicável) e a aplicação do acabamento. A escolha do esquema de pintura a aplicar depende sempre do desempenho pretendido, do substrato a revestir e das condições ambientais às quais estará sujeito no seu tempo de vida útil, devendo, por isso, o esquema de pintura ser personalizado para cada tipo de substrato e/ou aplicação. [10,11]



A preparação da superfície é fundamental para garantir a máxima eficácia e durabilidade do esquema de pintura, consistindo não só na sua limpeza, de forma a garantir a ausência de gordura, pó ou outros contaminantes, como também na promoção de rugosidade por abrasivos com vista à obtenção de uma aderência melhorada do esquema de pintura posteriormente aplicado. Esta preparação poderá ser realizada tanto mecânica (lixagem, granalhagem, entre outros) como quimicamente (detergentes, ácidos, entre outros). No entanto, os métodos químicos podem interferir negativamente na *performance* do esquema a aplicar (ao nível da aderência, por exemplo), se o método selecionado não for o mais indicado para o esquema e substrato em questão. [11-13]

Segundo a norma ISO 4618, a decapagem consiste na aplicação de um procedimento de limpeza de uma superfície usando um agente químico, por ação mecânica ou térmica, antes de um esquema de pintura ser aplicado, de forma a aumentar a aderência do mesmo. Geralmente, no caso de superfícies metálicas, a decapagem refere-se à remoção de ferrugem e outros resíduos, por meio de uma solução ácida (decapagem química) ou por procedimentos abrasivos (decapagem abrasiva).

Após a preparação do substrato, é comum a aplicação de um primário com as principais funções de garantir uma boa aderência do esquema de pintura ao suporte e de proteger as superfícies da corrosão e os produtos que constituem o esquema de pintura do ataque químico do suporte. Em indústrias mais específicas, como é o caso das indústrias automóvel e aeronáutica, é comum aplicar-se antes do primário tratamentos, tais como a fosfatação e a cataforese, que previnem que haja alguma interação do substrato com os restantes produtos que constituem o esquema de pintura após a preparação da superfície, providenciam uma proteção anticorrosiva extra ao esquema de pintura e melhoram a aderência do primário ao substrato, ou primários de espera que são utilizados para proteger temporariamente substratos (geralmente ferrosos) cujo seu revestimento não é possível ou conveniente imediatamente após a preparação.

A aplicação do revestimento intermédio, também designado de subcapa, não é frequente, sendo aplicado, geralmente, apenas para ambientes exigentes. Este apresenta não só a função de conferir uma proteção adicional ao substrato, complementando a ação do primário pelo efeito barreira contra a ação dos agentes externos agressivos, como também a de proporcionar uma boa ligação entre o primário e a tinta de acabamento, regularizar as imperfeições do substrato e proporcionar a espessura total da camada de revestimento requerida. O acabamento é a última camada do esquema de pintura, podendo ser uma tinta ou um verniz. Este confere o aspeto visual final como a cor e o brilho, bem como a adaptação do esquema de pintura ao meio através da dureza, da sua impermeabilização, da resistência química, etc. [10-12]

A Figura 2 apresenta um esquema de pintura generalizado para substratos metálicos, como o aço.



Figura 2- Esquema de pintura simples aplicado num substrato de aço.

Dependendo da aplicação final, um esquema de pintura pode ser composto apenas pelas etapas de preparação da superfície e aplicação do primário, podendo ser posteriormente aplicado o acabamento ou não. A escolha de esquemas de pintura para a proteção anticorrosiva de estruturas de aço é normalmente realizada com base na classificação de ambientes, segundo diferentes categorias de corrosividade de acordo com a norma ISO 12944. O seu sucesso reside na capacidade de estabelecer um esquema de proteção anticorrosiva de acordo com a utilização a dar às estruturas, a sua localização e a durabilidade desejada, combinando diferentes tipos de revestimentos e espessuras. [14,15]

2.1.2. Componentes de uma tinta

As tintas são essencialmente compostas por duas fases: o extrato seco e o veículo volátil, conforme representado na Figura 3. A interação física e química dos constituintes de ambas as fases, proporciona as propriedades necessárias às tintas para que apresentem o comportamento e desempenho desejados. [1]

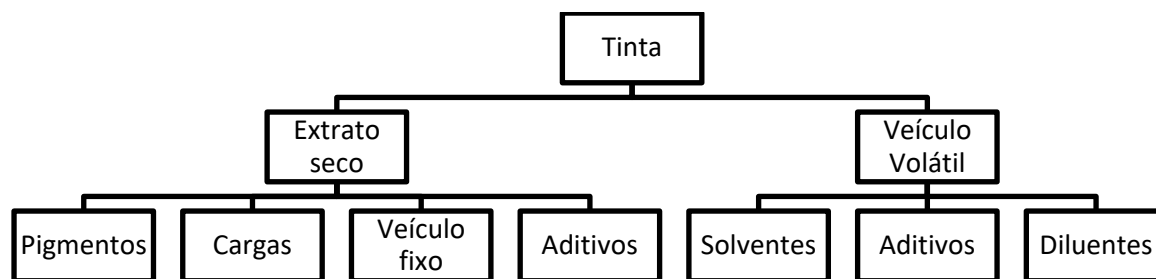


Figura 3- Constituintes principais de uma tinta. [1]

O extrato seco consiste na parte sólida da tinta e é constituído pelo veículo fixo, os aditivos, as cargas e os pigmentos. O veículo volátil é constituído pelos solventes, diluentes e determinados aditivos, que durante a cura e secagem tem tendência a evaporar.

Os pigmentos são substâncias sólidas utilizadas com o fim de conferir cor e opacidade ou certas características especiais. Para além disso, podem influenciar outras das propriedades da tinta, como a sua durabilidade. [1,16]

As cargas são partículas de fraco poder de cobertura e insolúveis nos veículos, empregues com o fim de modificar determinadas propriedades como a permeabilidade da película, resistências química e mecânica, brilho, resistência à sedimentação, comportamento anticorrosivo e viscosidade, para além de embaratecer o produto. [1]

O veículo fixo é o conjunto de componentes das tintas, vernizes ou produtos similares que permitem a formação da película sólida. O componente mais relevante do veículo fixo é constituído pelos óleos e resinas. As resinas também chamadas de ligantes, veículos ou polímeros, formam a película de uma tinta. A ausência de resina impossibilita a formação de revestimento. As resinas serão mais exploradas no ponto 2.1.2.1. [16]

Os aditivos são substâncias utilizadas com a finalidade de facilitar o fabrico, melhorar a estabilidade de uma tinta ao longo do seu armazenamento, facilitar a sua aplicação, resolver possíveis defeitos que possam aparecer na película seca e de conferir propriedades funcionais aos revestimentos. Os aditivos podem ser

agrupados em famílias dependendo da função a que se destinam: catalisadores, bactericidas, fungicidas, agentes anti-pele, agentes anti espuma, estabilizadores do comportamento dos revestimentos expostos a radiação UV, agentes reológicos, agentes molhantes e dispersantes, agentes auto-reparadores, entre outros. Normalmente, os aditivos são adicionados em quantidades reduzidas (inferiores a 5 %).

Os solventes são líquidos voláteis nas condições normais de secagem, capazes de dissolver o veículo fixo de tintas e vernizes, tendo, por isso, um efeito muito acentuado sobre a viscosidade da resina e dos produtos em que são utilizados. [1,16]

Os diluentes são líquidos orgânicos voláteis que, apesar de não terem poder solvente sobre uma tinta, contribuem para a redução da viscosidade, conferindo uma melhor aplicabilidade. [1]

De uma forma geral, e considerando uma tinta de base solvente, os solventes e as resinas são os componentes presentes em maiores quantidades, conforme se observa na Figura 4. A principal diferença em relação a uma tinta de base aquosa é que a percentagem de solventes é significativamente substituída por água.

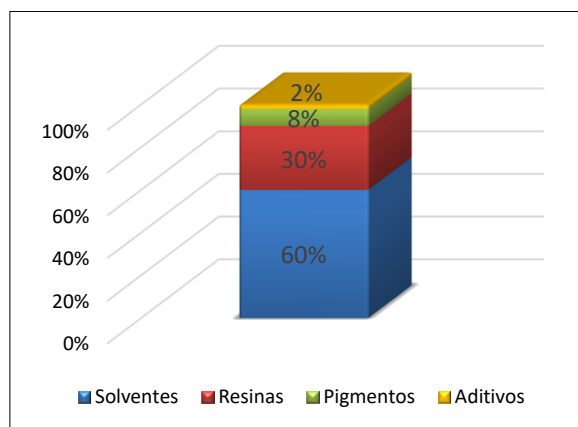


Figura 4-Constituintes principais de uma tinta de base solvente, em volume. [16]

2.1.2.1. Resinas

Após o desenvolvimento da primeira resina totalmente sintética em 1907- resina fenol-formaldeído- rapidamente se desenvolveram diversos tipos de resinas sintéticas, tais como: resinas vinílicas, alquídicas, acrílicas, de poliuretano, melamínicas, epoxídicas, entre outras. Visto que apenas as resinas epoxídicas e as resinas alquídicas serão objeto de estudo nesta dissertação, a revisão bibliográfica incidirá apenas em ambas.[9]

2.1.2.1.1. Resinas epoxídicas

Uma resina epoxídica classifica-se como um polímero termoendurecível, que endurece quando se mistura com um agente de cura (ou endurecedor), não podendo ser aquecido e moldado após a cura. As ligações cruzadas formadas após a cura conferem a esta estrutura elevada rigidez e coesão. Estas resinas têm sido comercializadas há mais de meio século e são utilizadas numa grande diversidade de aplicações como revestimentos, plásticos e adesivos, graças à sua excelente aderência a uma grande diversidade de substratos, excelente dureza, flexibilidade, resistência química e à água, resistência à corrosão, elevada resistência elétrica e resistência ao calor superior à da maioria das resinas utilizadas em revestimentos.

Adicionalmente, é possível utilizar uma grande gama de agentes de cura, cuja escolha influencia profundamente as propriedades finais da rede polimérica resultante. A reticulação de resinas pode ser feita tanto através do anel epóxido, como de grupos hidroxilo. O átomo de carbono deficiente de eletrões do anel epóxido torna-o propício a ataques nucleófilos, sendo essa a razão para a reação com uma elevada gama de nucleófilos. O agente de cura utilizado no presente trabalho é uma amina. Frequentemente, para sistemas epoxídicos comuns expostos às condições ambientais normais, são escolhidos como agentes de cura poliaminas alifáticas ou ciclo-alifáticas e aminas funcionais poliméricas. A reatividade com os grupos epóxido depende do tipo de amina utilizada, variando segundo a ordem: primária > secundária >> terciária ou alifática > ciclo-alifática > aromática. Estas reações são catalisadas na presença de água, álcoois, aminas terciárias e ácidos fracos, como fenóis. A reação de cura generalizada para um sistema epóxido-amina encontra-se esquematizada na Figura 5.[9,17]

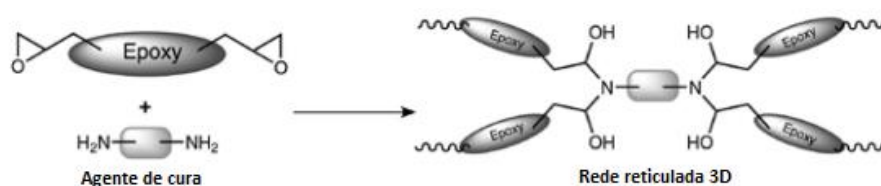


Figura 5- Esquematização da reação de cura do sistema epóxido-amina. [9]

2.1.2.1.2. Resinas alquídicas

As resinas alquídicas encontram grande utilidade em revestimentos graças ao seu baixo custo relativamente a outras tecnologias, às suas boas propriedades de desempenho, à sua versatilidade e adequabilidade a diferentes ambientes. Estes produtos podem ser curados através da reação de oxidação com o oxigénio atmosférico- resinas secativas - ou em reação com outras espécies químicas (isocianatos, resinas de melamina, etc.) - resinas não secativas. A vantagem da utilização de resinas secativas reside no facto de permitirem formular sistemas de apenas um componente com secagem a temperatura ambiente. [9,12]

Segundo a norma ISO 6744-1:1999, as resinas alquídicas resultam da esterificação de álcoois polihídricos com ácidos carboxílicos, onde pelo menos um dos álcoois deve ser tri-hídrico. Estas resinas podem também ser adicionalmente modificadas com compostos como o ácido benzóico, estireno, isocianatos, compostos acrílicos ou epoxídicos. Entre as reações químicas mais importantes envolvidas na síntese de resinas alquídicas estão a esterificação de ácidos carboxílicos com grupos hidroxilo provenientes dos álcoois, a transesterificação e a reação do álcool com um anidrido ácido. [9,18]

As resinas alquídicas são classificadas segundo o seu teor de óleo, da seguinte forma: (i) curta em óleo: teor de óleo inferior a 40 %; (ii) média em óleo: teor de óleo entre 40 a 60 %; (iii) longa em óleo: teor de óleo entre 60 a 70 %; (iv) muito longa em óleo: teor de óleo entre 70 a 85 %. As resinas longas em óleo têm sido fundamentalmente usadas como veículos para tintas decorativas, tintas de uso doméstico, revestimentos anticorrosivos, primários para metais e para revestimentos intermédios. [9] As velocidades de secagem, a retenção da cor, a solubilidade, a sua reatividade e a compatibilidade com outras resinas são influenciadas pelo comprimento e pela natureza dos óleos utilizados.

As resinas alquídicas obtidas por condensação nas condições normais carecem de propriedades que são fundamentais para o desempenho do revestimento, como a flexibilidade e a resistência à intempérie. Recorre-se, assim, à sua modificação, que pode ser feita com recurso a diversos compostos como: com óleos, resinas maleicas, estireno, silicone, ou uretano (alquídicas uretanadas). [12]

2.1.3. Revestimentos de base aquosa e base solvente

Até meados do século XX, a maioria dos revestimentos era de base solvente. Não existia qualquer regulamentação que restringisse o uso de substâncias tóxicas ou de compostos orgânicos voláteis (COV) e o uso de revestimentos de base aquosa não só originava problemas aquando da sua aplicação em metal como também apresentavam menores resistências química e mecânica e menor durabilidade, levando a um aparecimento mais rápido de degradação do substrato. O uso excessivo de revestimentos com elevado teor de COV, que resulta em elevadas emissões desses compostos para o meio ambiente, fez com que os seus efeitos nocivos na segurança, saúde e no ambiente fossem reconhecidos, levando à necessidade de criação de regulamentação para este tipo de produtos. De forma a reduzir a utilização de revestimentos com elevado teor de COV surgiram 3 abordagens importantes: revestimentos com alto teor de sólidos, que, ainda que de base solvente, são formulados de modo a utilizar uma quantidade de solvente significativamente mais reduzida; revestimentos de base aquosa nos quais a maioria dos solventes é substituída por água; e os revestimentos em pó nos quais os elementos voláteis são completamente eliminados. [9]

Os revestimentos com elevado teor em sólidos representam uma evolução das formulações tradicionais, visto que, apesar das formulações líquidas serem semelhantes e baseadas em solventes, os sistemas de ligantes ou resinas são alterados de modo a produzir uma tinta com elevada concentração em sólidos (65 a 100 %), reduzindo, desta forma, significativamente o teor em COV. [19]

Nos revestimentos de base aquosa, os solventes orgânicos são, parcial ou totalmente, substituídos por água para dispersar as resinas, passando a ser o principal veículo. A introdução de tintas de base aquosa na indústria revelou algumas dificuldades dado os preços mais elevados, níveis de brilho mais baixos e a dificuldade verificada na aplicação e no cobrimento conveniente das arestas devido a fenómenos de tensão superficial. No entanto, os sistemas de base aquosa permitem reduzir de forma geral a emissão de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera em 60 %, comparativamente às emissões resultantes da aplicação dos sistemas tradicionais de acabamento na indústria automóvel. Atualmente, para além do baixo conteúdo em solventes, o melhoramento da secagem, da durabilidade, da flexibilidade, da retenção de brilho e a maior impermeabilidade ao vapor de H₂O, passaram a representar vantagens desta matriz. [1,9]

2.2. Corrosão

A principal razão para o revestimento de estruturas metálicas expostas à intempérie é, indubitavelmente, a sua proteção contra a corrosão. A pintura é uma parte fundamental da manutenção em geral, ainda que não sendo a única forma de prevenção da corrosão, é o meio mais utilizado dada, geralmente, à sua eficácia e viabilidade económica.

Por corrosão entende-se uma interação físico-química entre um metal e a sua vizinhança, que resulta em alterações nas propriedades do metal e, conseqüentemente, pode originar um significativo comprometimento da função do metal, do ambiente ou do sistema técnico do qual fazem parte. [20]

Segundo a revista “Corrosão e Proteção de Materiais”, estima-se que um quinto da produção mundial de aço seja destinada a repor perdas causadas pela corrosão. No que toca a Portugal, estima-se que os custos associados à corrosão ultrapassem os 5 mil milhões de euros, o que corresponde a mais de 3 % do PIB (dados relativos a 2012).

A corrosão consiste num processo eletroquímico caracterizado por uma reação química acompanhada por um fluxo de corrente elétrica, na qual há transferência de eletrões de uma espécie química para outra, formando uma célula eletroquímica. Esta célula é geralmente constituída por um ânodo, um cátodo, um eletrólito e uma ligação metálica responsável pela troca de eletrões entre o ânodo e o cátodo. [21-23]

No ânodo, os átomos do metal cedem eletrões, segundo a semi-reação de oxidação, Equação (1). Neste caso, o metal hipotético M com n eletrões de valência sofre oxidação, tornando-se um ião carregado positivamente. Os eletrões gerados são transportados através da ligação metálica e reduzem outra espécie química, segundo a semi-reação de redução (no cátodo). Na realidade, diversas semi-reações de redução podem ocorrer, dependendo das condições do meio no qual se encontra o metal ou da natureza da solução à qual é exposto (Equações 2-4).



2.2.1. Corrosão do ferro

A atividade de extração dos metais a partir dos minérios (por exemplo: o ferro) requer energia, havendo a tendência natural dos metais retornarem às combinações mais estáveis, reagindo com O₂, sulfonatos e carbonatos e libertando essa energia. A exposição do ferro metálico ao ar, mesmo em condições de pressão e temperatura normais, leva à formação de uma camada invisível de óxido por combinação direta com o oxigénio atmosférico. Como consequência do aumento da temperatura e do tempo de exposição, verifica-se um aumento da espessura desta camada constituída por produtos de corrosão, tornando-se também colorida e visível. Estes produtos resultantes denominam-se de óxidos de ferro.



A maioria dos problemas de corrosão resulta do contacto de um metal ou liga com um meio aquoso. Espécies dissolvidas na água tais como iões (Cl^- , SO_4^{2-}) e gases (O_2 e CO_2) determinam a velocidade de corrosão. Um ambiente no qual estas espécies estejam presentes torna-se condutor de eletrões e um metal em contacto com o eletrólito gera uma diferença de potencial através da interface metal/solução. [1]

Os iões metálicos entram em solução nas áreas anódicas em quantidades quimicamente equivalentes às da reação nas áreas catódicas. Durante o processo de corrosão do ferro alguns átomos de ferro perdem 2 eletrões e transformam-se em catiões:

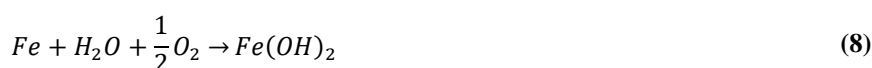


A semi-reação representada na Equação (5) consiste na oxidação do ferro. Os eletrões atravessam a superfície metálica condutora e deslocam-se para o cátodo. [1,22]

Os iões Fe^{2+} formados no ânodo reagem com os iões OH^- resultantes da redução da água:

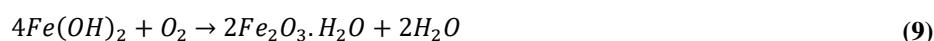


Pelo somatório das semi-reações de oxidação e redução, Equação (4) e Equação (7) obtemos a equação global:



O óxido ferroso hidratado ou hidróxido ferroso compõem a camada difusão-barreira junto à superfície do substrato através do qual o oxigénio se difunde. O pH de uma solução saturada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é de cerca de 9,5, sendo, por isso, a superfície do ferro que corrói em água sempre alcalina. A cor do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é uma mistura de preto e verde, ao contrário da cor branca que apresenta no seu estado puro, por causa da oxidação iniciada pelo ar. [1,22,23]

Na superfície exterior da camada de óxido ou hidróxido o acesso do O_2 dissolvido converte o óxido ferroso hidratado em óxido férrico hidratado, ou o hidróxido ferroso em hidróxido férrico:



O óxido de ferro hidratado é o que constitui maioritariamente a ferrugem que observamos. [1,23]

A corrosão pode ser impedida se alguma das seguintes etapas for suprimida. Entrando aqui a ação protetora dos revestimentos, que pode ser conseguida através de diversos mecanismos diferentes: por inibição através da utilização de pigmentos anticorrosivos (como veremos no ponto 2.2.2), através da formação de uma barreira com baixa permeabilidade a iões ou por proteção catódica.

2.2.2. Proteção por inibição através da utilização de pigmentos anticorrosivos

A maioria dos primários anticorrosivos industriais recorrem à utilização de pigmentos anticorrosivos como um dos mecanismos para lhes conferir proteção anticorrosiva. Os pigmentos anticorrosivos são também, por vezes, combinados com aditivos inibidores de corrosão, que se distinguem dos primeiros por serem incorporados em proporções significativamente inferiores pretendendo obter-se com esta combinação um desempenho anticorrosivo superior através de sinergias e complementaridade entre eles. Os pigmentos anticorrosivos possuem a propriedade específica de se oporem à corrosão eletroquímica do metal pelo meio ambiente. No entanto, importa distinguir dois tipos de pigmentos: ativos e passivos. [1]

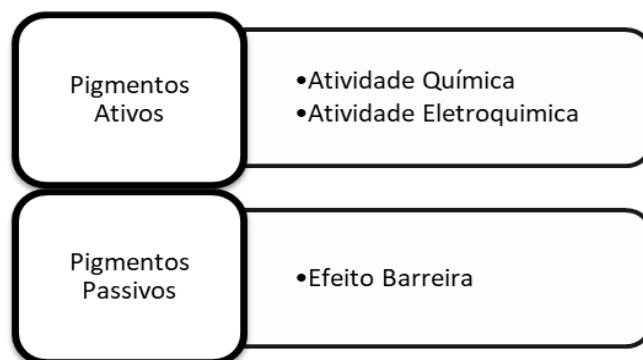


Figura 6- Distinção de função passiva e ativa quando associada a pigmentos. [1]

Os pigmentos ativos intervêm diretamente no processo de corrosão devido à sua atividade química e, consequentemente, devido à sua interferência na atividade eletroquímica. De forma a otimizar a sua eficácia, estes pigmentos, devem ser incorporados na película de tinta que fica em contacto direto com o substrato a proteger, nomeadamente no primário. Os pigmentos passivos limitam-se a contribuir para o efeito barreira e podem ser utilizados em qualquer uma das camadas que constituem um esquema de pintura, sendo, no entanto, normalmente, empregues no primário pela sua proximidade ao substrato a proteger.

Tipicamente, através da humidade existente no meio, o pigmento anticorrosivo dissolve-se e liberta iões inibidores que são transportados até à interface metal-primário, onde exercem uma ação ativa. Quando a superfície do substrato se recobre com uma película isoladora impermeável as reações de corrosão são inibidas ou, pelo menos, retardadas.

A melhor forma de se conseguir uma boa proteção com primários pigmentados é certificar de que é colocada a quantidade suficiente de pigmento para se poder, em qualquer momento, garantir o acesso de um número correto de iões à superfície metálica e ter uma relação PVC/CPVC correta para que a permeabilidade à água seja a suficiente para que o pigmento se dissolva a um ritmo adequado.

A proporção entre pigmentos e veículo numa película de tinta é um parâmetro de extrema importância, pois afeta características como a permeabilidade ao vapor de água, resistência à tração, “corpo”, coesão, opacidade e aspeto final da película. A relação pigmento/veículo é muito frequentemente expressa pela relação em peso entre os dois componentes, sendo, no entanto, essa relação exprimida mais correntemente através da concentração de pigmento em volume (do inglês *Pigment Volume Concentration*, PVC). Distingue-se PVC, relação em % do volume de pigmento e cargas no volume total de matéria não volátil (pigmentos/cargas e

veículo), de CPVC, concentração crítica de pigmento em volume (do inglês *Critical Pigment Volume Concentration*), que consiste na concentração de pigmento em volume para o nível de pigmentação à qual a quantidade de veículo é a estritamente necessária para preencher todos os espaços deixados livres entre as partículas de pigmento. [1]

$$PVC [\%] = \frac{Volume(pigmento) + Volume(cargas) \times 100 \%}{Volume(pigmento) + Volume(cargas) + Volume(ligante)} \quad (10)$$

O CPVC pode ser estimado através da Equação (11), na qual AO corresponde ao valor de absorção de óleo do pigmento, $\rho_{pigmento}$ à densidade do pigmento e $\rho_{ligante}$ corresponde à densidade do ligante. Acima do CPVC não existe ligante suficiente para preencher esses espaços e a porosidade da película aumenta significativamente. Ambos os parâmetros são características muito importantes na formulação dos primários anticorrosivos. [24]

$$CPVC [\%] = \frac{100 \%}{1 + \frac{\rho_{pigmento}}{\rho_{ligante}} \times \frac{AO}{100}} \quad (11)$$

Nos casos em que a tinta contém um conjunto de cargas ou aditivos, calcula-se um valor médio, apesar de ser o método mais suscetível a erro, ou determina-se o valor de absorção de óleo da mistura.

Mais importante que o PVC ou CPVC na formulação de revestimentos anticorrosivos é a relação PVC/CPVC (Equação (12)), pois é um dos parâmetros que mais influencia as propriedades da película:

$$Razão PVC/CPVC = \frac{PVC}{CPVC} \quad (12)$$

O volume total ocupado por uma película de tinta seca consiste, logicamente, no volume de todos os componentes não-voláteis dos seus constituintes (resina, cargas, pigmentos e aditivos), correspondendo ao sólidos em volume da tinta. Assume-se que num filme de tinta, todas as partículas de pigmentos e cargas se encontram envolvidas por resina e outros componentes constituintes do ligante como aditivos dispersantes e molhantes. A quantidade destes componentes depende, não só da área superficial do pigmento, mas também das suas propriedades químicas. Para valores de PVC baixos, as partículas de pigmentos, aditivos e cargas ficarão isoladas com as respetivas camadas de resina adsorvidas não se encontrando praticamente em contacto umas com as outras. Neste caso, encontram-se intercaladas no filme de ligante, como se pode verificar na Figura 7, na imagem correspondente ao PVC=10. Desta forma, as propriedades da resina são as dominantes e o filme correspondente tem uma aparência livre de poros e com brilho.

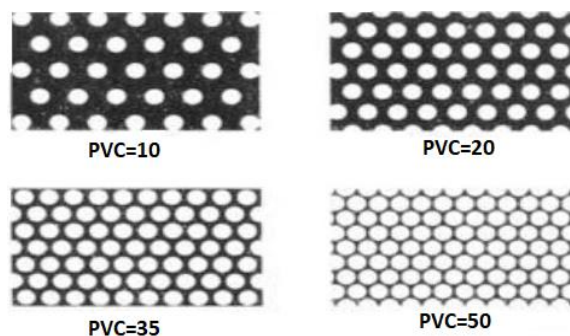


Figura 7- Aparência morfológica de uma camada de tinta para diferentes valores de PVC. A preto encontra-se representado o veículo fixo e a branco as cargas. [25]

Com o aumento do valor de PVC, as partículas sólidas ficam cada vez mais próximas umas das outras e, conseqüentemente, o volume de resina livre diminui, como se pode verificar na Figura 7, na imagem correspondente a $PVC=50$. Acima de um determinado valor de PVC, o volume de pigmento atinge um valor tal que as partículas passam a estar em contacto entre si, passando apenas a ser separadas por camadas finas de ligante. O ligante disponível permite apenas o preenchimento de todos os espaços vazios entre as partículas. Neste caso, o PVC é igual à CPVC e obtém-se um filme mate e coeso. Caso o valor de PVC seja maior que o valor de CPVC, o volume de ligante deixa de ser suficiente para preencher todos os espaços vazios entre as partículas de pigmento, ficando estes preenchidos com ar. Assim, o filme torna-se poroso e fracamente coeso.[24]

Em função do valor do PVC determinadas propriedades da película são influenciadas, como por exemplo, a resistência à corrosão. Através de diversos parâmetros podemos relacionar o comportamento anticorrosivo dos pigmentos em função do PVC e CPVC, como se pode observar na Figura 8. [1]

Em primários anticorrosivos é expectável um empacotamento ótimo das partículas sólidas e, para tal, utilizam-se misturas de cargas, pigmentos e aditivos de diferentes tamanhos de partícula. O aumento do PVC, para valores próximos ou superiores ao valor do CPVC, facilita a permeabilidade da água com a consequente diminuição da resistência da tinta. [26]

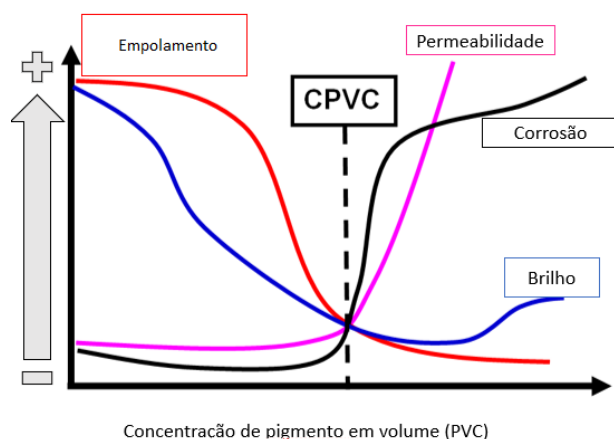


Figura 8- Variação das principais características de uma película de revestimento com o PVC. [1]

Como já previamente referido, o valor de PVC por si só não acrescenta grande informação acerca das características da película de revestimento, sem saber a sua posição relativamente ao valor do CPVC. Estas conclusões apenas são possíveis com a razão PVC/CPVC (Equação (12)).

Os vários tipos de tinta têm valores típicos para esta relação. Os primários anticorrosivos tendem a ser o mais compactos possível de modo a obter-se o efeito barreira de proteção desejado. Todavia, é igualmente necessário que as partículas sólidas se encontrem bem ligadas ao veículo fixo. [26]

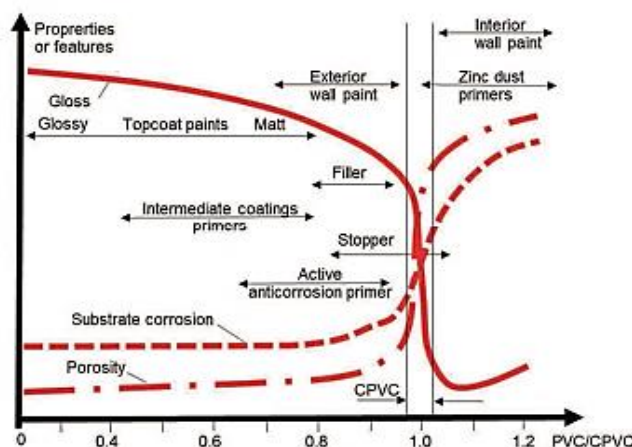


Figura 9- Variação das propriedades da tinta, em função da razão PVC/CPVC. [24]

Dependendo do tipo de tinta a desenvolver, o intervalo de valores da razão PVC/CPVC pode variar para obtenção de um comportamento ótimo (Figura 9). Para primários anticorrosivos, observa-se que a gama de valores ótima da razão PVC/CPVC se encontra entre 0,7 e 0,95. Estes valores indicam que o valor de PVC se encontra perto do valor do CPVC, sendo nesta gama de valores que a corrosão e a permeabilidade serão mínimas, requisitos necessários à obtenção de um primário anticorrosivo eficaz.

2.3. Novas tendências de revestimentos

O método de proteção de corrosão de peças metálicas mais comum e economicamente eficiente é a aplicação de revestimentos. A sua principal função é a de promover proteção anticorrosiva pela criação de uma barreira que retarda o ataque corrosivo de espécies agressivas. [27]

A degradação de um revestimento pode ocorrer como consequência de efeitos externos tais como: a radiação UV, a temperatura e a ação mecânica (arranhões ou cortes). Este fenómeno leva à abertura dos poros e à propagação dos danos, através dos quais a água e os sais podem difundir e alcançar a interface do metal, potenciando o início do processo de corrosão. Desta forma, uma proteção ativa aliada a uma proteção passiva é requerida visando o prolongamento do tempo de vida das estruturas metálicas. [28]

A necessidade de melhoria dos revestimentos atualmente existentes no mercado no que toca ao seu desempenho e a tendência de aplicação de revestimentos com cada vez menor espessura levou à necessidade de criação de estratégias que possibilitem alongar os seus tempos de vida e refinar a sua eficiência. [27]

Uma das formas de alcançar uma proteção ativa é pela incorporação de espécies ativas capazes de dificultar a atividade corrosiva. Muitos dos inibidores atualmente utilizados, por apresentarem elevada

toxicidade e efeitos maléficos para a saúde (cromatos, por exemplo), começam a ser banidos de alguns países. Do ponto de vista económico, a lixiviação espontânea de inibidor também não será o cenário mais desejável, visto que a sua ação protetora seria perdida num espaço de tempo relativamente curto, tornando necessária a implementação de operações de manutenção adicionais e antecipadas. Outro aspeto importante que deve ser considerado no desenvolvimento de revestimentos é o efeito da introdução direta do inibidor no revestimento, uma vez que interações podem ocorrer entre a matriz do revestimento e as espécies ativas introduzidas, causando a degradação do revestimento ou a desativação do inibidor. Assim, a estratégia que tem vindo a ser adotada no meio científico e industrial é a intercalação ou encapsulação dos inibidores de corrosão em nano-estruturas, que funcionam como reservatórios de armazenamento dos mesmos.

A adição de inibidores de corrosão às formulações dos revestimentos não deverá ser realizada de forma direta, uma vez que a inclusão de espécies ativas pode ter um efeito negativo nas propriedades barreira do revestimento, assim como a incorporação excessiva de inibidor. Desta forma, um compromisso entre a concentração de inibidor responsável pelo efeito ativo da proteção corrosiva e as propriedades barreira diretamente relacionadas com a proteção passiva do revestimento deve ser procurado de forma a ser garantido um desempenho de proteção superior. [29]

2.3.1. Auto-reparação estrutural

Os revestimentos anticorrosivos são normalmente divididos em metálicos, inorgânicos não metálicos e orgânicos. Os revestimentos orgânicos têm sido amplamente utilizados na indústria, onde os sistemas de revestimento polimérico são aplicados nas superfícies dos metais para promoção de um efeito barreira contra as espécies corrosivas. Contudo, estes revestimentos sofrem alterações das suas propriedades mecânicas, químicas ou físicas ao longo do seu tempo de vida, levando à formação de microrroturas que consequentemente se propagam, expondo o substrato à atmosfera. A exposição do substrato potencia a degradação do sistema revestimento-metal, podendo causar o empolamento e delaminação da película, bem como a formação de produtos de corrosão na interface metal-revestimento. Os revestimentos anticorrosivos orgânicos são compósitos, tendo o conceito de *self-healing* das fissuras/fendas vindo a ser estudado de forma a aumentar a sua durabilidade. [30]

O *self-healing* estrutural, ou auto-reparação estrutural, consiste num processo de reparação de revestimentos que tenham sofrido um defeito estrutural, como um corte ou fissura. Este processo pode dar-se através da utilização de microcápsulas ou de nano-fibras de carbono ou vidro que contenham compostos polimerizantes. As partículas presentes na zona da película na qual o dano ocorre, são rompidas, libertando os compostos ativos encapsulados para a região afetada pelo dano que polimerizando de seguida, através da humidade do ar ou da radiação UV, permitem a selagem ou fecho desse defeito. [31]

A tecnologia de *self-healing* estrutural tem vindo a ser defendida e estudada para superfícies ferrosas que possam estar sujeitas a danos físicos causados por impactos e/ou abrasão. O objetivo desta técnica passa também por minimizar ao máximo a intervenção manual na reparação de danos causados pela corrosão. [30]



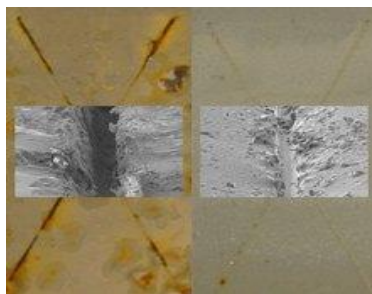


Figura 10- Demonstração do efeito *self-healing* estrutural. [32]

A experiência demonstrada na Figura 10 consiste na comparação de dois substratos revestidos que sofreram um corte em X e imersão em solução salina. O substrato da esquerda, revestido com uma tinta convencional, apresenta corrosão visível não só no corte, como também na restante área do substrato. O substrato da direita, revestido com uma tinta com propriedades de auto-reparação estrutural, não apresenta qualquer vestígio de corrosão.

A microencapsulação é uma técnica versátil dado que permite a encapsulação de uma grande variedade e número de compostos sólidos, líquidos e até gasosos (tais como indicadores de corrosão, inibidores, agentes *self-healing* e corantes. Como já foi mencionado, as microcápsulas desempenham um papel-chave nos revestimentos *self-healing*. Apesar de ser já aplicada em casos específicos (acabamentos, por exemplo), a utilização de microcápsulas com agentes polimerizantes tem de cumprir certos requisitos que levam a que a sua implementação industrial não seja tão genérica quanto se desejaria. De modo a sua funcionalidade ser otimizada, alguns requisitos devem ser garantidos, tais como: permanecerem intactas durante o fabrico, armazenamento e aplicação do revestimento, conterem volume suficiente de químicos com reações cinéticas rápidas, a sua rutura dever ocorrer prontamente, assim que o revestimento é danificado, exibirem boa adesão com a matriz polimérica e não comprometerem as propriedades mecânicas da matriz.

A encapsulação traz inúmeras vantagens como a melhoria da eficiência a longo-prazo, estabilização contra a degradação ambiental, um manuseamento mais acessível através da solidificação do líquido e a manutenção da não-toxicidade dos produtos de degradação. [30]

2.3.2. Auto-reparação funcional

Atualmente, uma das estratégias mais atrativas consiste na modificação de matrizes orgânicas com nano-aditivos preenchidos com inibidores de corrosão, que podem ser libertados em sítios ativos. Estruturalmente, consistem em hidróxidos de metais mistos empilhados, carregados positivamente, estabilizados por aniões e moléculas de solvente situadas entre as camadas positivas.

Estes aditivos, carregados com um agente ativo- o inibidor de corrosão na forma de anião- podem ser adicionados a diferentes primários, individualmente ou em combinação com outros nano-aditivos compatíveis na mesma camada, de forma a ser obtido um efeito sinérgico de inibição da corrosão, pela sua capacidade de libertação de inibidores de corrosão e absorção de espécies aniónicas corrosivas. O uso de combinações de aditivos, carregados com diferentes inibidores de corrosão, resulta numa complementaridade comportamental

que pode levar à reação a diferentes estímulos, promovendo dessa maneira proteção anticorrosiva em diferentes estágios da vida do revestimento, retardando o início da corrosão graças à capacidade inibitória precoce e diminuindo a corrosão a longo prazo. Este uso combinado de inibidores inteligentes é sugerido em diversos estudos para obtenção de revestimentos multifuncionais, podendo este ser um método de atingir a otimização adequada de revestimentos. [27,29,33]

O desenvolvimento de revestimentos baseados nestas partículas tem aberto caminho à obtenção dos denominados revestimentos inteligentes capazes de responder a estímulos ambientais. A capacidade e o desempenho destes nano-recipientes dependem diretamente do arranjo dos aniões nas galerias dos LDHs. A ação protetora destes LDHs carregados com aniões inibidores é baseada na reação de permuta aniônica induzida por estímulos específicos, como uma alteração no pH ou o aparecimento de agentes (aniões) corrosivos, em que a ação protetora consiste na libertação de espécies inibidoras e na fixação desses agentes corrosivos. Assim, no contexto da proteção anticorrosiva, os LDHs podem ser utilizados com um duplo efeito: libertação de inibidores de corrosão aniônicos e aprisionamento de espécies aniônicas agressivas, como os cloretos. [27,29][33-35]

Desta forma, a incorporação destas partículas pode permitir obter um efeito de auto-reparação funcional. Isto significa que perante um dano estrutural no revestimento, o mesmo não é reparado (ou seja, não ocorre o fecho do corte), mas ocorre a proteção ativa do substrato que fica exposto, pela ação ativa dos inibidores de corrosão libertados, que retardarão o início da corrosão do substrato nessas zonas. Os LDHs podem também contribuir para a redução da permeabilidade dos revestimentos, por um lado através do aprisionamento de espécies agressivas resultante das trocas iónicas (efeito ativo), por outro lado através do aumento da tortuosidade do sistema devido à sua estrutura lamelar, o que pode levar a um decréscimo do coeficiente de difusão de espécies (efeito passivo). [35]

3. Parte experimental

A presente dissertação consiste no estudo e caracterização de dois produtos- um primário anticorrosivo epóxico de base solvente e um primário anticorrosivo alquídico de base aquosa- com a incorporação de partículas inibidoras de corrosão, em diferentes proporções. Estes diferentes produtos, consistem em primários perfeitamente conhecidos e comercializados pela CIN, apresentando já uma elevada robustez e uma bom desempenho anticorrosivo, especialmente o primário epóxico. As partículas em estudo na dissertação foram fornecidas pela Smallmatek e consistem em materiais lamelares, com as principais vantagens de serem aditivos de ação prolongada, permitirem uma extensão do tempo útil de vida das estruturas pela adição de reduzidas quantidades às formulações (1 a 5 %) através da maximização do desempenho dos revestimentos e o facto de serem materiais ecológicos de reduzido impacto ambiental. A proteção ativa que providenciam passa pela funcionalização das partículas com inibidores de corrosão e pela sua libertação controlada. Adicionalmente, atuam também como tampão, neutralizando as reações de corrosão, e têm a função de capturar as espécies agressivas (como cloretos e sulfatos) que ficam aprisionadas na camada intermédia da estrutura lamelar. Este aprisionamento dá-se por permuta iónica, com a libertação simultânea de aniões nitrato. [36]

Neste estudo estudou-se a incorporação de 3 tipos diferentes de aditivos: LDHs sem inibidor e, de forma combinada, a incorporação de LDHs com 2 inibidores diferentes, nitrito e benzotriazol (BTA). Sabe-se que o anião nitrito possui uma ação inibidora significativamente superior à ação do benzotriazol. No entanto, a tendência do mercado dos revestimentos industriais tende a eliminar o nitrito das formulações, dada as suas implicações em termos de rotulagem, por essa razão, o benzotriazol foi também estudado como complemento da sua ação ativa. As partículas sem inibidor representam o “branco”, visto não conterem qualquer inibidor de corrosão. A quantidade de incorporação destas partículas varia entre o 1 e 5 %. As partículas com inibidor incorporam uma mistura de dois aditivos. Esta combinação é adotada com o objetivo de se obter um efeito sinérgico (mencionado no ponto 2.3.2). Tal como as partículas anteriormente mencionadas, a quantidade total a incorporar recomendada é de 1 a 5 %. [37]

3.1. Descrição técnica

3.1.1. Fabrico do primário epóxico base solvente

Este estudo começou pela produção de um primário epóxico de base solvente perfeitamente conhecido, já produzido e comercializado pela CIN, consistindo no produto padrão. Em seguida, passou-se à adaptação da formulação do produto padrão, de forma a ser possível a incorporação de diferentes percentagens dos aditivos (com e sem inibidores de corrosão).

Para tal, foi necessário determinar o valor do índice de absorção de óleo destas partículas. Estes valores foram determinados de acordo com a norma ISO 787/5, na qual o índice de absorção de óleo se define como a quantidade de óleo de linhaça refinado que é absorvido em condições definidas, por uma amostra de pigmento



ou carga, expresso em volume de óleo/massa de pigmento ou carga ou massa de óleo/massa de pigmento ou carga. [38]

A adaptação das formulações foi feita tendo o cuidado de fixar o parâmetro PVC/CPVC da tinta padrão, bem como o de tentar manter inalteráveis todos os outros parâmetros-chave como a % de sólidos, porosidade da película e a razão epóxi: amina. Visto que se adicionou uma carga sólida com um índice de absorção de óleo considerável, foi necessário ajustar a quantidade total de solvente presente na formulação, de modo a tornar os parâmetros de controlo semelhantes aos da formulação padrão. Na Tabela 1 encontram-se representadas as diferentes formulações que se fabricaram, com as respetivas percentagens de incorporação de LDHs com e sem inibidores.

Tabela 1- Formulações do primário anticorrosivo epóxico de base solvente, com as percentagens dos diferentes LDHs em estudo.

	F _{ep,0,1}	F _{ep,1,branco}	F _{ep,2,5,branco}	F _{ep,5,branco}	F _{ep,0,2}	F _{ep,1,inib}	F _{ep,2,5,inib}	F _{ep,5,inib}
% LDH sem inibidor	X	1 %	2,5 %	5 %	x	x	x	x
% LDH com inibidor nitrito	x	x	x	x	x	0,9 %	0,9 %	0,9 %
%LDH com inibidor benzotriazol	x	x	x	x	x	0,1 %	1,6 %	4,1 %

A repetição da formulação padrão verificada na Tabela 1, deve-se ao facto de se pretender utilizar os mesmos lotes de matérias-primas em todas as formulações do produto, limitando possíveis fontes de flutuação de resultados pela variabilidade entre lotes.

Na incorporação das partículas LDH com inibidor foi necessária a realização de diversas simulações utilizando o *software* de elaboração de fichas de segurança, com diferentes percentagens de incorporação de partículas LDH contendo inibidor nitrito, de forma a determinar a partir de que percentagem de incorporação destas partículas, o nitrito passa a ser mencionado na ficha de segurança como constituinte do produto. Concluiu-se que a quantidade máxima que se poderia incorporar destes aditivos na formulação seria de 0,9 %, admitindo uma percentagem de nitrito de 10 % (numa gama entre 5-10 %) intercalado no LDH. Assim, fixou-se este valor de incorporação de aditivo com inibidor nitrito e completou-se as percentagens pretendidas de aditivo auto-reparador com o aditivo contendo inibidor benzotriazol, composto este que não apresenta quaisquer limitações em termos de rotulagem.

Os produtos foram controlados 24 horas após fabrico em termos de viscosidade, massa volúmica e matéria não-volátil.

1. Viscosidade: A viscosidade é controlada recorrendo ao viscosímetro de escoamento Ford 4 de acordo com a norma ASTM D1200. Segundo esta norma, o viscosímetro de escoamento Ford 4 é cheio até à sua capacidade máxima com o produto em análise, cronometrando-se o tempo que o produto necessita até escoar na sua totalidade através do orifício no fundo do copo. [39]
2. Massa volúmica: A massa volúmica é determinada recorrendo a um picnómetro metálico segundo a norma ISO 2811-1. De acordo com esta norma, pesa-se o picnómetro metálico vazio com a

respetiva tampa. Em seguida, enche-se com o produto a analisar, coloca-se a tampa, retirando-se o excesso de produto pela abertura na tampa. Posteriormente, pesa-se novamente o picnómetro cheio e divide-se pela capacidade do picnómetro (neste caso por 100 mL). [40]

3. **Matéria não-volátil:** A percentagem de matéria não-volátil, ou seja, a percentagem de sólidos em peso, é determinada segundo a norma ISO 3251. Para tal, pesa-se cerca de 1 g de produto num cadinho, distribuindo o produto por toda a superfície. Em seguida coloca-se o cadinho numa estufa a 105 °C durante 1 hora. Finalmente, procede-se à pesagem do resíduo, obtendo-se a porção volátil a partir da diferença entre a pesagem inicial e a pesagem final. A percentagem de matéria não-volátil corresponderá ao valor adicional à porção volátil para perfazer 100 %. [38]

3.1.2. Fabrico do primário alquídico base aquosa

De forma a avaliar o comportamento das mesmas partículas em sistemas de base aquosa, foi também estudado um primário alquídico de base aquosa. Tal como para o produto anterior, começou-se pelo fabrico da formulação padrão. A estratégia na adaptação das formulações para o fabrico das diferentes formulações foi a mesma do produto anterior, mantendo-se constantes os parâmetros-chave da formulação padrão, nomeadamente, a razão PVC/CPVC e o teor de sólidos.

Na Tabela 2 apresentam-se as diferentes formulações que fabricadas e respetivas percentagens de aditivos com e sem inibidores incorporados.

Tabela 2- Formulações do primário anticorrosivo alquídico de base aquosa, com as percentagens dos diferentes LDHs em estudo.

	F _{al,0,1}	F _{al,1,branco}	F _{al,2,5,branco}	F _{al,5,branco}	F _{al,0,2}	F _{al,1,inib}	F _{al,2,5,inib}	F _{al,5,inib}
% LDH sem inibidor	x	1 %	2,5 %	5 %	x	x	x	x
% LDH com inibidor nitrito	x	x	x	x	x	0,9 %	0,9 %	0,9 %
%LDH com inibidor benzotriazol	x	x	x	x	x	0,1 %	1,6 %	4,1 %

Para a incorporação do aditivo com mistura de inibidores, manteve-se também a estratégia adotada no produto anterior, ou seja, fixou-se a percentagem de incorporação dos LDHs com inibidor nitrito em 0,9 % e completaram-se as percentagens totais de aditivo de auto-reparação que se pretendiam com os LDHs com inibidor benzotriazol.

Os produtos foram controlados 24 horas após fabrico, em termos de pH, viscosidade e massa volúmica.

1. **pH:** Tratando-se de um produto de base aquosa, o pH torna-se um parâmetro de elevada importância, devendo situar-se, no caso deste produto, numa gama entre 8 e 8,5.
2. **Viscosidade:** A viscosidade é medida através de um viscosímetro rotativo do tipo Stormer que mede a força, em unidades Krebbs, UK, necessária para produzir uma frequência de rotação de 200 rot/min num rotor de pás padronizado imerso no produto.
3. **Massa volúmica:** A massa volúmica é medida pelo método já referido no ponto 3.1.1.



De salientar que a formulação F_{al,5,branco} não prosseguiu o estudo, daí se encontrar realçada na Tabela 2 a vermelho. Isto deveu-se ao facto de apresentar gelificação total 5 dias após fabrico.

3.1.3. Preparação do substrato

Previamente à aplicação dos produtos, procedeu-se à preparação do substrato que consiste em chapas de aço liso com dimensões 100 x 150 x 0,5 mm. Esta preparação da superfície compreendeu o seu desgorduramento e lixagem, de modo a torná-la isenta de contaminações (tais como gorduras e óxidos) e promover alguma rugosidade. Finalmente para retirar os resíduos resultantes da lixagem, as chapas foram novamente desgorduradas e secas, para que estes não interfiram na aderência do esquema de pintura a aplicar. [11,12]

3.1.4. Aplicação dos produtos

A aplicação dos produtos fabricados realizou-se com recurso a uma pistola pneumática convencional de alimentação por gravidade. Este instrumento permite a pulverização da tinta pela sua atomização através da pressão de ar comprimido. De modo a obter-se uma película contínua e uniforme procede-se à regulação de alguns parâmetros do equipamento tais como: a pressão do ar, o fluxo/débito do material e a largura do leque. [41]

Nos casos aplicáveis, ajustou-se também a viscosidade da tinta a aplicar ao equipamento utilizado. Para o primário epóxico de base solvente em estudo, que se trata de um produto de dois componentes (2K), em que o componente 1 corresponde à tinta e o componente 2 corresponde ao endurecedor (amina neste caso), foi necessário verificar a viscosidade da mistura (proporção 4:1). Para o primário alquídico de base aquosa as condições de aplicação são diferentes, pois trata-se de um produto de 1 componente apenas com secagem ao ar livre. Aquando do momento da sua aplicação, a tinta é diluída até 5 % com água destilada.

A espessura é também um fator que influencia a aplicação do produto. Cada produto possui especificado a espessura da película seca que deve ser aplicada. Como espessura da película seca entende-se a espessura de um revestimento que permanece na superfície depois do mesmo secar e endurecer. No entanto, aplica-se uma espessura de película húmida, que se define como a espessura do revestimento recém-aplicado. A percentagem de sólidos em volume é o parâmetro que permite relacionar ambas as espessuras, de modo a conhecer-se a quantidade de película húmida que se deve aplicar para obter a espessura de película seca que se pretende, após o endurecimento. [42,43]

Pela Equação (13) calcula-se a espessura de película húmida que deve ser aplicada de forma a obter-se a espessura da película seca desejada:

$$\text{Espessura película húmida } (\mu\text{m}) = \frac{\text{Espessura da película seca desejada } (\mu\text{m}) \times 100 \%}{\text{teor de sólidos em volume } (\%)} \quad (13)$$

Como exemplo, para um produto com um teor de sólidos em volume de 40 %, sabe-se que ao ser aplicado uma espessura de película húmida de 100 μm obter-se-á aproximadamente uma espessura de película seca de 40 μm .

A medição da espessura da película húmida e da película seca faz-se utilizando instrumentos normalizados, segundo a norma ISO 2808, nomeadamente um pente dentado e um micrómetro convencional, respetivamente. Para o primário anticorrosivo epóxico de base solvente a espessura da película seca recomendada é de 50 a 60 μm . Para o primário anticorrosivo alquídico de base aquosa, a espessura da película seca recomendada é 35 a 45 μm . Na Tabela 3 encontram-se representadas as espessuras da película húmida a aplicar para obtenção das espessuras secas pretendidas, em função do teor de sólidos dos produtos.

Tabela 3- Espessura húmida aplicada, em função do teor de sólidos dos produtos e espessura seca obtida.

	Primários epóxico de base solvente	Primários alquídico de base aquosa
Teor de sólidos em volume	37-42 %	38-40 %
Espessura película húmida, μm	130-150	100-120
Espessura película seca, μm	50-60	35-45

3.1.5. Ensaio de avaliação da resistência mecânica

Após a aplicação das diferentes formulações, quer do primário epóxico de base solvente, quer do primário alquídico de base aquosa, e da respetiva cura das películas, passou-se aos ensaios de avaliação dos mesmos. Começou-se pelos ensaios de avaliação da resistência mecânica, cujo objetivo é a avaliação das propriedades mecânicas das diferentes formulações de ambos os produtos e a comparação das propriedades mecânicas das formulações com incorporação das partículas LDH com a respetiva formulação padrão, de forma a verificar se a adição destas apresenta influência nestas propriedades.

- **Aderência quadrícula**

O ensaio da aderência quadrícula consiste num ensaio para a determinação da resistência dos revestimentos ao destacamento dos substratos quando a película é cortada até ao substrato segundo uma configuração quadrícula. O espaçamento dos cortes em cada direção deve ser igual e deve depender da espessura do revestimento e do tipo de substrato. No presente estudo o espaçamento dos cortes indicado é de 1 mm.

O ensaio passa por executar o corte em cada direção da quadrícula (cruzando os cortes a 90°), segurando o instrumento cortante numa posição perpendicular à superfície do provete. Em seguida, coloca-se a parte central de uma tira de fita adesiva sobre a quadrícula, friccionando-a bem, de modo a garantir um bom contacto com a película. Remove-se a tira de fita e aplica-se sobre um quadrado de papel cortado de forma a observar-se a quadrícula de corte no mesmo. A avaliação do aspeto da quadrícula de corte é feita segundo a norma ISO 2409. Os resultados são apresentados numa escala de 0 a 5. No 0 as bordas do corte são completamente lisas, isto é, nenhum dos quadrados da rede, resultante de ambos os cortes perpendiculares que se faz no provete com o pente metálico se encontram destacados. No 5 o revestimento apresenta lascas ao longo das bordas dos cortes em grandes tiras e/ou alguns quadrados destacaram-se completamente. [44,57]

De forma a ser avaliada a aderência da película em diferentes estágios da sua cura, executou-se o procedimento 24 horas após a aplicação das várias formulações de ambos os produtos nas chapas de aço, após 7 dias para as formulações do primário epóxico de base solvente, correspondente ao tempo de cura deste

primário, e 15 dias após para as formulações do primário alquídico de base aquosa, correspondente ao tempo de cura definido para este tipo de produtos.

- **Dureza pendular Persoz**

O ensaio da dureza pendular Persoz parte do princípio que a amplitude de oscilação de um pêndulo sobre uma superfície decresce mais rapidamente quanto menos dura for a superfície. Quanto mais curto for o tempo de amortecimento, menor será a dureza do revestimento.

Na Figura 11 encontra-se representado o instrumento utilizado para a realização do ensaio. O ensaio consiste em colocar o painel sobre a plataforma com a película voltada para cima, baixando-se, em seguida, o pêndulo sobre a superfície do painel. Posteriormente, afasta-se o pêndulo, sem deslocamento lateral do ponto de apoio até 12° de ângulo e coloca-se em posição de repouso. Finalmente, solta-se o pêndulo e simultaneamente inicia-se a contagem do número de oscilações que acontecem entre 12° e 4°. O tempo da amplitude de oscilação é calculado dividindo o número obtido por 2. Deve-se efetuar o ensaio em três locais distintos do painel de ensaio sendo o valor a registar a média das 3 medidas. [45]



Figura 11- Instrumento semelhante ao utilizado para a medição da dureza pendular Persoz. [46]

De forma a avaliar a dureza da película de revestimento em diferentes estágios da sua cura, executou-se este procedimento 24 horas após aplicação das várias formulações de ambos os produtos em vidro, e 7 dias após para as formulações do primário epóxico de base solvente, correspondente ao tempo de cura deste primário, e após 15 dias para as formulações do primário alquídico de base aquosa, correspondente ao tempo de cura definido para este tipo de produtos.

- **Flexibilidade mandril cónica**

O ensaio em questão consiste na determinação da resistência dos revestimentos à fissuração, quando sujeitos a uma deformação. Os revestimentos aplicados nos substratos são alongados quando os substratos são dobrados durante o fabrico das estruturas ou em serviço. Este método tem sido útil no teste da resistência de um revestimento à fissuração quando alongado.

Os revestimentos orgânicos a testar são aplicados nos provetes de aço, com as espessuras recomendadas para ambos os produtos, e são mantidos em repouso à temperatura ambiente durante o período definido para a sua cura (7 dias para as formulações do primário epóxico de base solvente e 15 dias para as formulações do primário alquídico de base aquosa). A técnica para o presente ensaio consiste em colocar o provete na horizontal e encostado à extremidade menor do cone (ver Figura 12). Em seguida, roda-se o braço rotativo 180° a uma

velocidade uniforme, de modo a rodar o provete até cerca de 135°. Finalmente, observa-se a superfície da película e regista-se o fim da fissuração a partir da extremidade menor do mandril. [47]



Figura 12- Mandril cónico utilizado para a avaliação da flexibilidade. [48]

- **Resistência ao choque**

O princípio do ensaio de resistência ao choque consiste em deixar cair de uma determinada altura uma massa específica (ver Figura 13) sobre cada provete com o lado revestido do provete voltado para cima, de modo que deforme o revestimento e o seu substrato, determinando-se a altura a partir da qual fissuração ou destacamento da película são evidentes. [49]



Figura 13- Equipamento semelhante ao utilizado no ensaio de resistência ao choque. [50]

3.1.6. Ensaio de envelhecimento acelerado

Os ensaios de envelhecimento acelerado são utilizados com a finalidade de avaliar o desempenho dos revestimentos orgânicos expostos a ambientes adversos ou agressivos, bem como a de estudar as etapas da sua degradação.

- **Ensaio de nevoeiro salino**

No presente ensaio, os provetes são expostos a um ciclo de humidade constante utilizando uma solução de sal especificada, com o fim de obter, laboratorialmente, uma simulação dos processos que ocorrem em condições exteriores agressivas, tais como ambientes marítimos. Após a aplicação e respetiva cura dos revestimentos em estudo, foram selecionados os provetes com espessuras mais uniformes e o mais homogêneas possível. Previamente ao ensaio, procedeu-se ao corte em X, que permitiu avaliar o desempenho anticorrosivo destes a partir do momento no qual o substrato é exposto por algum tipo de dano estrutural e o avanço da corrosão a partir deste. Vários parâmetros foram avaliados: corrosão generalizada, a corrosão no corte, o empolamento generalizado e a delaminação no corte. [51]

A corrosão generalizada é avaliada numa escala de 0 a 5, dependendo da percentagem de área do provete corroída. A corrosão no corte corresponde à largura máxima abrangida pela corrosão relativamente ao corte

original. O empolamento generalizado é quantificado em termos de quantidade (densidade) e tamanho (dimensão), segundo uma escala de 0 a 5 para ambos os parâmetros. A delaminação no corte é definida pela largura máxima ocupada pela perda de adesão do revestimento na zona adjacente ao corte. [52,53]

Para o primário anticorrosivo epóxico de base solvente, o ensaio teve a duração de 850 horas, com observações a cada 170 horas (observações semanais) para avaliação dos parâmetros já referidos. Para o primário anticorrosivo alquídico de base aquosa, o ensaio teve a duração de 170 horas, tendo sido feita a primeira observação após 120 horas de exposição e a segunda observação após as 170 horas de exposição, com avaliação dos mesmos parâmetros.

Decorridas 24 horas após término dos ensaios, realizou-se o ensaio da aderência quadrícula aos provetes e a sua decapagem parcial, de forma a avaliar-se, não só a aderência do revestimento ao substrato, como também se o substrato apresentava indícios de corrosão.

- **Resistência à humidade (Câmara de humidade)**

Este ensaio destina-se a avaliar os defeitos que emergem da submissão dos revestimentos a ambientes atmosféricos húmidos, tais como atmosferas com condensação de água, contínua ou alternada. À semelhança do ensaio do nevoeiro salino, é feito um corte no provete até ao substrato em X e são avaliados os parâmetros já explicados no ensaio de nevoeiro salino: corrosão generalizada, corrosão no corte, empolamento generalizado e delaminação no corte. Segundo a norma ISO 6270-2, a temperatura do ar na câmara climática é de 40°C. O final do ensaio ocorre assim que se atingir as alterações especificadas no revestimento, ou assim que se atingir a duração ou o número de ciclos especificados. [54]

À semelhança dos ensaios de nevoeiro salino, para o primário anticorrosivo epóxico de base solvente estes ensaios tiveram a duração prevista de 850 horas, com observações a cada 170 horas (observações semanais) para avaliação dos parâmetros já referidos. Para o primário anticorrosivo alquídico de base aquosa, o ensaio teve a duração de 120 horas. Decorridas 24 horas após término dos ensaios, realizou-se também o ensaio de aderência quadrícula e a decapagem parcial dos provetes.

- **Estabilidade acelerada**

Esta técnica destina-se a normalizar o modo de avaliação da estabilidade das tintas e vernizes, por um processo acelerado baseado no aquecimento do recipiente conservado fechado. Permite formar uma ideia aproximada da estabilidade dos mesmos produtos quando sujeitos às condições de transporte e armazenamento prolongado. As diferentes formulações de ambos os primários, contidos nos recipientes fechados, foram mantidos à temperatura ambiente e numa estufa a uma temperatura fixada nos 40 °C observando-se o seu comportamento após 30 dias de armazenamento, no que se refere a eventuais alterações de características. Terminado o período de estabilidade, avalia-se o aspeto físico, viscosidade Ford 4 e grau de moagem das amostras. O grau de moagem consiste na medição do tamanho das partículas após moagem e é medido utilizando uma régua de Hegman. Para o primário epóxico pretende-se um grau de moagem de 5 NS, enquanto que para o primário alquídico se pretende um grau de 6 NS. [55]

3.1.7. Ensaios de caracterização dos revestimentos

Os ensaios de avaliação de resistência mecânica e de envelhecimento acelerado das diferentes formulações em estudo foram realizados na CIN. Foram também efetuados ensaios de caracterização dos revestimentos nos laboratórios do grupo de investigação CICECO, na Universidade de Aveiro.

- **Espetroscopia de impedância eletroquímica (EIS)**

Este método eletroquímico não destrutivo é indicado para o estudo da degradação de revestimentos anticorrosivos orgânicos. A espectroscopia de impedância eletroquímica permite identificar as etapas elementares intervenientes nos processos que ocorrem na interface metal/revestimento, permitindo determinar a velocidade de corrosão, a taxa de inibição e a caracterização de diferentes fenómenos de corrosão, bem como o estudo dos mecanismos reacionais que ocorrem na interface eletroquímica de um metal revestido. [56]

Na técnica em estudo utiliza-se um analisador de resposta de frequência, acoplado a uma interface eletroquímica, que mede a resposta na corrente do sistema perante uma perturbação sinusoidal de potencial aplicada no sistema, expressa pela seguinte equação, Equação (14):

$$E(t) = E_0 \times \sin(\omega t) \quad (14)$$

Onde E_0 representa a amplitude do sinal, de 20 mV neste estudo, e ω é a frequência angular. [57]

Registando a resposta de corrente do sistema, pela seguinte equação, Equação (15)

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (15)$$

Em que I_0 corresponde à amplitude do sinal da corrente e θ à diferença de fase entre os dois sinais.

Uma expressão análoga à lei de Ohm permite descrever a impedância (Z) do sistema como, Equação (16):

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0}{I_0} \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \theta)} \quad (16)$$

Onde $E(t)$ e $I(t)$ são, respetivamente, o potencial e a corrente.

Os diagramas de Nyquist e de Bode consistem em representações gráficas dos espectros de impedância adquiridos, com dados de impedância real, de impedância imaginária, magnitude e de fase em função da frequência da perturbação do sinal sinusoidal aplicado ($E(t)$). A principal vantagem destes diagramas é que permitem relacionar diretamente o comportamento de um sistema real com o de um circuito constituído por um conjunto discreto de componentes elétricos, designado de circuito equivalente. De notar que com estes circuitos equivalentes, se pressupõe o comportamento linear do sistema. [56]

Em notação complexa a impedância dos vários elementos passivos exprimem-se do seguinte modo:[56]

$$\text{Resistência: } Z_R = R \quad (17)$$

$$\text{Condensador: } Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (18)$$

Onde R corresponde à resistência, Z_R corresponde à impedância da resistência, C corresponde à capacitância e Z_C corresponde à impedância do condensador.

Este ensaio tem sido realizado atualmente na avaliação das propriedades anticorrosivas durante o tempo de vida de revestimentos orgânicos aplicados sobre substratos metálicos. O objetivo consiste na avaliação de



determinadas propriedades do sistema como as propriedades barreira do revestimento, a aderência metal/revestimento, a reatividade da interface, entre outras.

Neste ensaio utilizou-se uma solução de eletrólito de NaCl a 0,5 M, sendo a área imersa no eletrólito de 3,46 cm². O ensaio EIS foi efetuado num potencióstato do tipo *Interface 1000* da *Gamry Instruments* com uma célula de 3 elétrodos convencional: um eletrodo saturado de calomelano, como referência, a chapa de aço revestida como eletrodo de trabalho e um eletrodo de platina como contra eletrodo, mediu-se o potencial de circuito aberto durante 30 min, na primeira hora de imersão, e durante 5 minutos nas restantes medições. As medições foram efetuadas após 1 hora, 24 horas, 48 horas, 1 semana e 2 semanas de imersão. As medições de impedância efetuaram-se numa gama de frequência entre 0,01 Hz e 100 kHz, com uma amplitude de sinal imposto de 20 mV.

- **Espetroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FT-IR)**

Nesta técnica faz-se incidir radiação infravermelha (IV) sobre a amostra, o espectro resultante revela a absorção e a transmissão molecular, criando a “impressão digital” molecular da amostra. O espectro infravermelho de uma amostra apresenta picos de absorção que correspondem às frequências de vibração entre as ligações dos átomos, ou entre grupos funcionais, que compõem o material. Neste trabalho, os ensaios realizados consistiram numa análise FT-IR ATR (Reflexão Total Atenuada) realizado num *Bruker Tensor 27* com um *Golden gate* ATR de diamante da marca *Specac*. Foram realizados 256 scans, a resolução foi de 4 cm⁻¹, a gama de 350 a 4000 cm⁻¹, no modo de absorbância.

- **Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)**

Esta técnica produz imagens tridimensionais de alta resolução da superfície de uma amostra. Estas imagens permitem avaliar a aparência e estrutura superficial de cada amostra. A preparação das amostras é fundamental para obter bons resultados. As amostras devem ser fixadas nos respetivos suportes utilizando cola de carbono ou fita-cola de carbono, para que se tornem condutoras. Para além disso, as superfícies das amostras a analisar são recobertas por carbono pulverizado, num evaporador de carbono, sob vácuo. A técnica consiste em incidir um feixe de eletrões sobre a superfície da amostra, ocorrendo depois a tradução dos sinais elétricos produzidos na forma de imagem.

4. Resultados e discussão

Neste estudo avaliou-se o desempenho de dois primários anticorrosivos de naturezas diferentes, com a incorporação de LDHs, com e sem inibidor de corrosão. Numa primeira fase, estudou-se o desempenho do primário anticorrosivo epóxico de base solvente com a incorporação de diferentes percentagens de aditivo sem inibidor de corrosão. Posteriormente, este estudo foi realizado com a incorporação de diferentes percentagens de uma mistura de aditivos contendo inibidores de corrosão, nomeadamente o nitrito e o benzotriazol (BTA). Numa segunda fase, foi realizado o mesmo estudo para o primário anticorrosivo alquídico de base aquosa.

Para ambos os produtos, foi, primariamente, realizado o controlo das diferentes formulações fabricadas, tendo-se passado de seguida, à avaliação do seu desempenho ao nível da sua resistência mecânica e às condições dos ensaios de envelhecimento acelerado, para uma avaliação da *performance* anticorrosiva de ambos os revestimentos quando aplicados em substratos ferrosos.

Para facilitar a identificação das formulações ao longo da discussão, adotou-se a seguinte nomenclatura: $F_{i,n,x}$ em que F corresponde à “formulação”, i à natureza da tinta (neste trabalho epoxídica (ep) ou alquídica (al)), n corresponde à percentagem de aditivo incorporada e x ao tipo de inibidor (“branco” se referente aos LDHs sem inibidor intercalado e “inib” se referente aos LDHs com mistura de inibidores intercalados). No caso dos padrões $F_{ep,0,1}$ ou $F_{al,0,2}$, o 1 e 2 em índice refere-se ao primeiro e segundo fabrico da formulação para manter os mesmos lotes de matérias-primas.

4.1. Primário anticorrosivo epóxico de base solvente

Decorrido um período de 24 horas após fabrico e estabilização das diferentes formulações, procedeu-se ao seu controlo e, posteriormente, aos ensaios de avaliação de desempenho.

4.1.1. Avaliação da resistência mecânica dos revestimentos

Para aplicação das formulações, e tratando-se de um produto de dois componentes, procedeu-se à mistura dos componentes em volume (neste caso, 4 partes de tinta para 1 parte de endurecedor). Aplicou-se cada uma das misturas em provetes de aço, de forma a ser obtida uma espessura de película seca entre 50-60 μm , e em vidro, com uma espessura húmida de 100 μm , para prosseguir com os ensaios de avaliação de desempenho.

O ensaio da dureza pendular Persoz realizado 24 horas e 7 dias após a aplicação no vidro encontra-se representado na Figura D. 1, no Apêndice D. Os resultados do ensaio encontram-se representados na Figura 14.



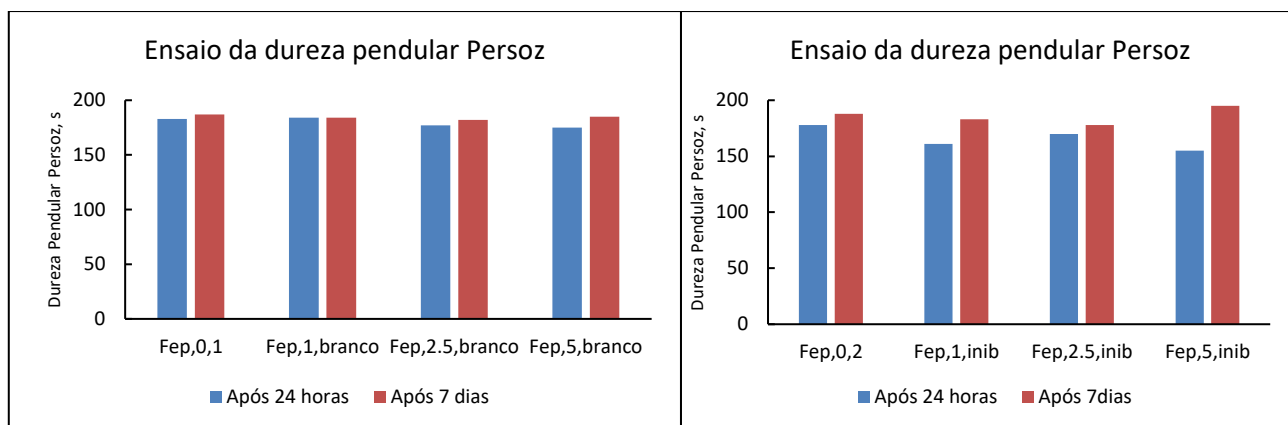


Figura 14- Valores do ensaio de dureza pendular Persoz, realizado 24 e 7 dias após da aplicação no vidro, para os revestimentos aditivados (sem e com inibidores).

Como se pode observar em ambas as figuras, Figura 14, de uma forma geral após 7 dias de cura dos revestimentos a dureza é superior do que após 24 horas, visto que nesse instante a reação de cura ainda não está completa, evoluindo ao longo do tempo. Assim, a resistência ao movimento do pêndulo de Persoz será maior, logo o tempo de oscilação será inferior ao registado após 7 dias.

O ensaio com a incorporação de 2,5 % (formulação $F_{ep,2.5,branco}$) e 5 % (formulação $F_{ep,5,branco}$) do aditivo sem inibidor apresenta alguma influência na dureza dos revestimentos face à formulação padrão. Verifica-se também o decréscimo da dureza da película das formulações $F_{ep,1,inib}$ e $F_{ep,2.5,inib}$ quando comparado com a formulação padrão $F_{ep,0,2}$. Assim, conclui-se que a incorporação deste aditivo no produto influencia a dureza do mesmo. Tal poderá dever-se à maior resistência ao movimento do pêndulo pela maior quantidade de sólido adicionada, ficando demonstrada a influência que a incorporação deste aditivo apresenta no produto em estudo.

Foi também realizado o ensaio de aderência quadrícula em provetes de aço com cura de 24 horas e 7 dias, de forma a avaliar-se a aderência do revestimento ao substrato em diferentes estágios da sua cura. O ensaio encontra-se representado no Apêndice E, Figura E. 1. Verificou-se que não existe qualquer destacamento em nenhum dos ensaios o que demonstra que a adição deste tipo de partículas (com ou sem inibidor) não afeta a aderência deste tipo de revestimento ao substrato.

O ensaio da resistência ao choque foi realizado para todas as versões após 7 dias de cura. O ensaio encontra-se representado no Apêndice F, Figura F. 1. Os resultados são semelhantes em todas as formulações com a incorporação das partículas (com e sem inibidores) em estudo, não se verificando fissuração do revestimento até à de 15 cm. A incorporação destes aditivos não parece, portanto, influenciar a resistência ao choque dos revestimentos.

O ensaio de flexibilidade mandril cónica foi realizado após 7 dias de cura dos provetes. Neste ensaio não se verificou qualquer alteração na flexibilidade do revestimento pela incorporação destas partículas. O ensaio encontra-se representado no Apêndice G, Figura G. 1.

4.1.2. Avaliação da resistência dos revestimentos aos ensaios de envelhecimento acelerado

A avaliação do desempenho anticorrosivo e protetor dos revestimentos foi monitorizado através de parâmetros-chave como a corrosão generalizada, corrosão no corte, empolamento generalizado e delaminação no corte. Observou-se que, ao longo das 850 horas de exposição em nevoeiro salino, nenhuma das formulações em estudo apresentou indícios de corrosão generalizada. Pela observação da Figura 15 e Figura 16 avalia-se a evolução da corrosão no corte ao longo de todo o ensaio de nevoeiro salino para todas as formulações em ensaio e o aspeto da região em análise para o pior (imagem de cima) e melhor revestimento (imagem de baixo) de acordo com os gráficos.

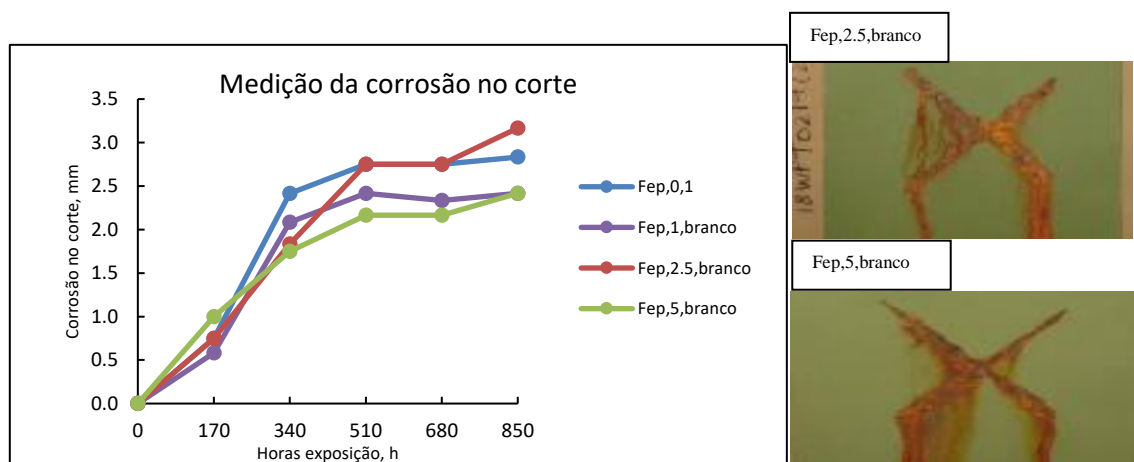


Figura 15- Corrosão do corte dos revestimentos correspondentes às formulações com aditivo sem inibidores de corrosão, em função do tempo exposto a nevoeiro salino.

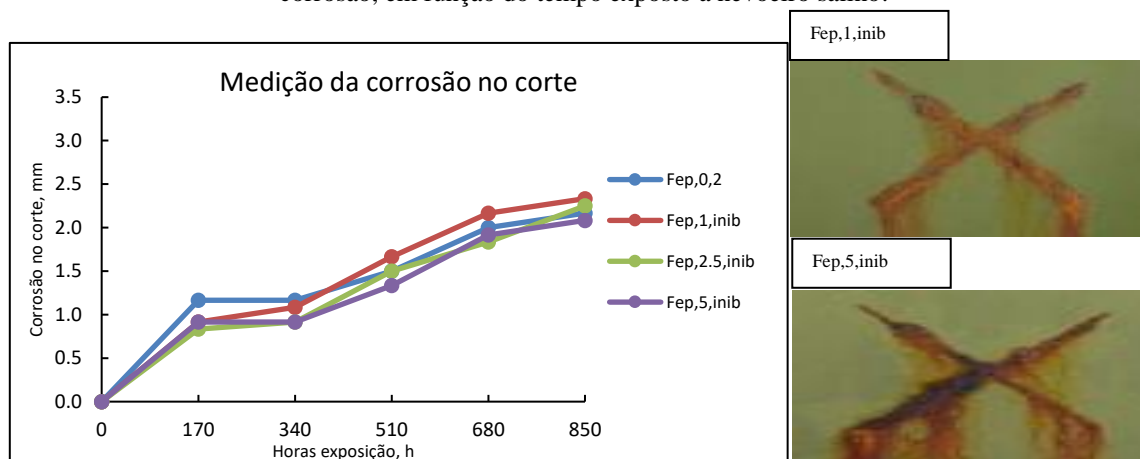


Figura 16- Corrosão do corte dos revestimentos correspondentes às formulações com aditivo com mistura de inibidores de corrosão, em função do tempo exposto a nevoeiro salino.

Como se pode verificar, observando a Figura 15 e Figura 16 há uma tendência para o aumento da corrosão no corte ao longo do tempo de exposição à atmosfera salina. No estudo dos aditivos sem inibidores verifica-se que essa tendência é mais acentuada para a formulação Fep,2,5,branco. Terminado o ensaio conclui-se que a formulação com pior desempenho é a Fep,2,5,branco, enquanto que a formulação Fep,5,branco apresenta menor valor de corrosão no corte, a par da formulação Fep,1,branco. No estudo dos aditivos com mistura de inibidores

verifica-se que, no final do ensaio, todas as formulações apresentavam valores idênticos de corrosão no corte, entre 2,00-2,25 mm. As formulações $F_{ep,1,inib}$ e $F_{ep,2,5,inib}$ apresentaram os piores resultados. A formulação com melhores resultados foi a $F_{ep,5,inib}$. O desempenho das formulações $F_{ep,5,branco}$ e $F_{ep,5,inib}$ vai de encontro ao esperado, ou seja, maior incorporação de aditivo (com ou sem inibidores), maior a retardação do início da corrosão com a captação das espécies agressivas pelas partículas LDHs. Comparando os valores de corrosão no corte das duas últimas formulações mencionadas, verifica-se que a presença de inibidor retarda mais o início do processo de corrosão no corte, como pretendido.

A avaliação do empolamento generalizado é realizada quanto à densidade ou quantidade de defeitos (0 corresponde à ausência de bolhas e 5 um padrão com elevado número de bolhas) e ao tamanho das bolhas (0 corresponde à ausência de bolhas recorrendo-se a uma ampliação de 10 vezes e o 5 à identificação de defeitos com dimensão superior a 5 mm). Na Tabela 4 e Tabela 5 encontram-se registados os resultados da avaliação do empolamento generalizado nos provetes expostos a 850 horas de nevoeiro salino com uma imagem correspondente à formulação com pior desempenho.

Tabela 4- Empolamento generalizado em função do tempo de exposição a nevoeiro salino, nos revestimentos com a incorporação dos aditivos sem inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	$F_{ep,0,1}$	$F_{ep,1,branco}$	$F_{ep,2,5,branco}$	$F_{ep,5,branco}$
0	0	0	0	0
170	0	0	0	1(S1)
340	1(S4)	1(S2)	1(S2)	3(S1)
510	1(S4)	1(S2)	2(S2)	3(S1)
680	1(S4)	1(S2)	2(S2)	3(S1)
850	1(S4)	2(S3)	2(S2)	4(S1)

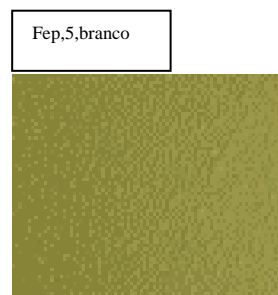
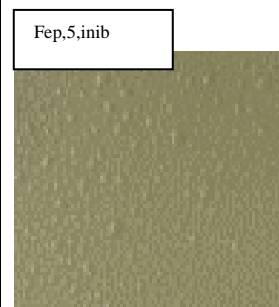


Tabela 5- Empolamento generalizado em função do tempo de exposição a nevoeiro salino nos revestimentos com a incorporação dos aditivos contendo inibidores de corrosão.

Tempo de exposição (h)/Formulação	$F_{ep,0,2}$	$F_{ep,1,inib}$	$F_{ep,2,5,inib}$	$F_{ep,5,inib}$
0	0	0	0	0
170	1(S3)	1(S2)	1(S2)	1(S3)
340	1(S3)	1(S2)	1(S2)	2(S3)
510	1(S3)	1(S2)	2(S2)	2(S3)
680	1(S3)	1(S2)	2(S2)	2(S3)
850	2(S3)	2(S2)	2(S2)	3(S3)



Pela análise da Tabela 4, verifica-se que nas primeiras 170 horas não se observa quaisquer empolamentos nos provetes revestidos com as formulações $F_{ep,0,1}$, $F_{ep,1,branco}$ e $F_{ep,2,5,branco}$. Contudo, o ensaio com a formulação $F_{ep,5,branco}$ apresenta já alguns indícios de empolamento. Entre as 340 e as 850 horas o ensaio com as formulações $F_{ep,0,1}$, $F_{ep,1,branco}$ e $F_{ep,2,5,branco}$ apresentam um número pouco significativo de bolhas, mas claramente visíveis, não evoluindo em termos de empolamento, enquanto que no provete revestido com a formulação $F_{ep,5,branco}$ verifica-se empolamento em toda a superfície do revestimento, como se observa na

imagem acoplada à tabela. Relativamente aos ensaios com a incorporação de aditivos contendo inibidores de corrosão, tendo em conta os resultados apresentados na Tabela 5, verifica-se que entre as 170 e as 850 horas o número de bolhas observáveis à vista desarmada é pouco significativo, nos revestimentos das formulações $F_{ep,0,2}$, $F_{ep,1,inib}$ e $F_{ep,2,5,inib}$. No revestimento com a formulação $F_{ep,5,inib}$ verifica-se um número considerável de defeitos, bem visíveis pela imagem acoplada à tabela.

Conclui-se assim que os revestimentos aditivados, nomeadamente aqueles com a máxima incorporação de aditivos (com e sem inibidores de corrosão), apresentam piores desempenhos face ao padrão. Salienta-se também o constante tamanho das bolhas entre as 170 e 850 horas de exposição para todas as formulações, verificando-se que apenas a densidade do defeito vai aumentando, o que poderá ser explicado por uma infiltração homogénea de solução em toda a superfície dos provetes. Este fenómeno explica a perda de aderência do revestimento ao substrato observado após o ensaio.

Encontra-se apresentada na Figura 17 e Figura 18 a delaminação no corte ao longo do ensaio de nevoeiro salino e o aspeto da região em análise para o pior (imagem de cima) e melhor revestimento (imagem de baixo) de acordo com os gráficos.

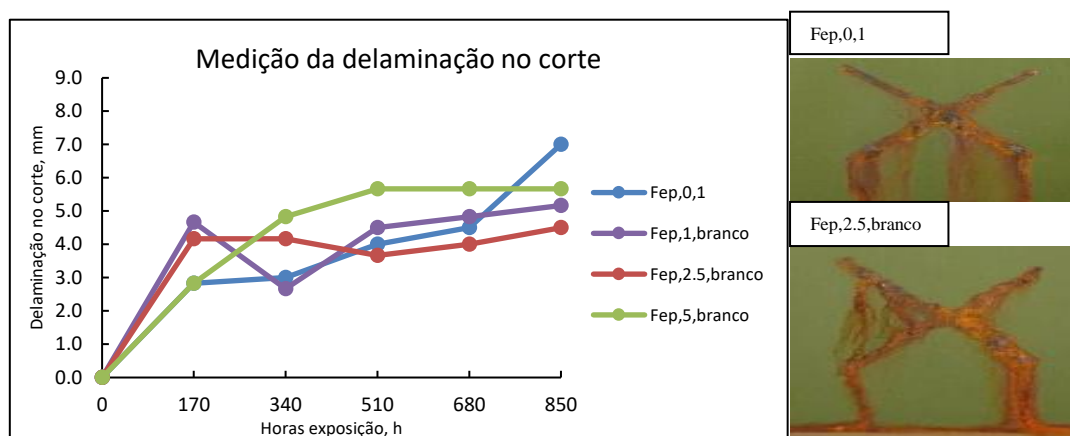


Figura 17- Delaminação do corte, em função do tempo exposto a nevoeiro salino, para os revestimentos com incorporação dos aditivos sem inibidores.

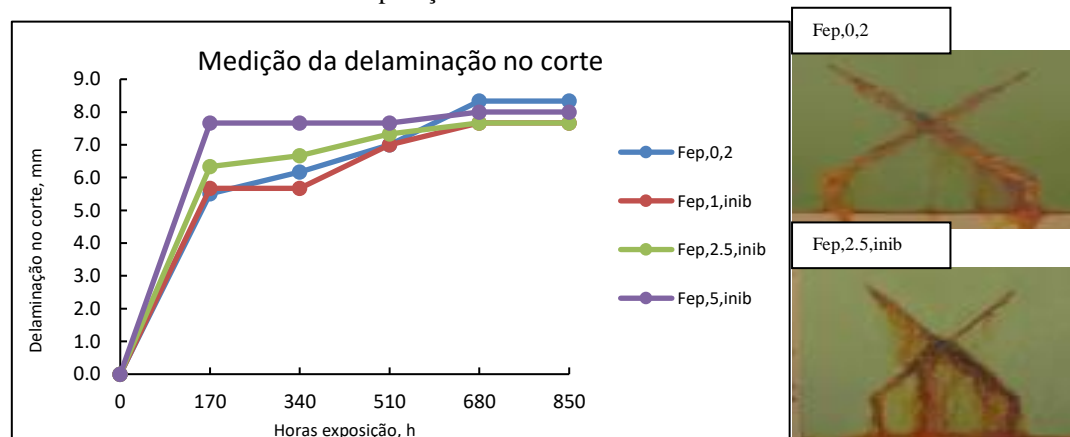


Figura 18- Delaminação do corte, em função do tempo exposto a nevoeiro salino, para os revestimentos com incorporação dos aditivos com mistura de inibidores.

Pela análise da Figura 17 verifica-se que a representação gráfica não é muito conclusiva ao longo do ensaio, visto observarem-se regressões na delaminação no corte, o que não parece ser lógico face à incapacidade auto-regeneradora dos aditivos em teste. No entanto, após as 850 horas de exposição à atmosfera salina, verifica-se que a formulação $F_{ep,0,1}$ apresenta um resultado pior face às restantes formulações com incorporação das partículas LDH sem inibidor. Pela Figura 18, relativa aos ensaios com partículas com inibidores, verifica-se também uma tendência crescente da delaminação no corte ao longo de todo o ensaio. Nas primeiras 170 horas esse crescimento é notoriamente mais acentuado em todas as formulações, especialmente para a formulação $F_{ep,5,inib}$. Após as primeiras 170 horas, o valor de delaminação no corte para a formulação $F_{ep,5,inib}$ estabiliza, mantendo-se aproximadamente constante durante o restante tempo de ensaio, o que parece indicar a ação inibitória dos aditivos adicionados. As restantes formulações mantêm a tendência crescente. A formulação que apresenta o pior resultado é a $F_{ep,0,2}$, seguida da formulação $F_{ep,5,inib}$. As formulações $F_{ep,1,inib}$ e $F_{ep,2,5,inib}$ apresentam o melhor desempenho, com menor valor de delaminação no corte.

Finalizado o ensaio de nevoeiro salino, conjugando os resultados obtidos da avaliação dos diferentes parâmetros, conclui-se que as diferentes formulações com incorporação do aditivo, com e sem inibidores de corrosão, nas diferentes percentagens, não apresentam vantagens em termos de proteção anticorrosiva face ao padrão $F_{ep,0,1}$, uma vez que as diferenças que se observam são pouco significativas. Todas as formulações aditivadas apresentam empolamento generalizado no revestimento superior ao padrão, descoloração dos revestimentos e falhas de aderência do revestimento ao substrato após o ensaio de nevoeiro salino. Na Figura 19 compara-se o aspeto dos revestimentos com as formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,branco}$ terminado o ensaio de nevoeiro salino.



Figura 19- Provete revestidos com as formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,branco}$ após término do ensaio de nevoeiro salino.

No Apêndice B encontram-se imagens dos provetes cujo revestimento foi parcialmente removido por decapagem química após término do ensaio de nevoeiro salino, de forma a verificar a existência ou não de corrosão no substrato. No caso das formulações em análise correspondem, respetivamente, as figuras: Figura B. 1 à Figura B. 8. Através destas verifica-se que todos os provetes apresentam corrosão no corte, contudo os provetes revestidos com as formulações com incorporação de 2,5 e 5 % de aditivos (com ou sem inibidores) apresentam corrosão generalizada no substrato ferroso, em contraste com os provetes revestidos com as formulações padrão ($F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,0,2}$) e com incorporação de 1 % de aditivos ($F_{ep,1,branco}$ e $F_{ep,1,inib}$).

Foi também realizado o ensaio de câmara de humidade, no qual os parâmetros avaliados correspondem aos avaliados ao longo do ensaio de nevoeiro salino. Verificou-se que, ao fim de 850 horas de ensaio, em nenhum dos provetes revestidos se observou a ocorrência de corrosão generalizada. A Figura 20 e Figura 21 apresentam os valores de corrosão no corte ao longo do ensaio de câmara de humidade e o aspeto da região em análise do pior (imagem de cima) e melhor revestimento (imagem de baixo) de acordo com os gráficos.

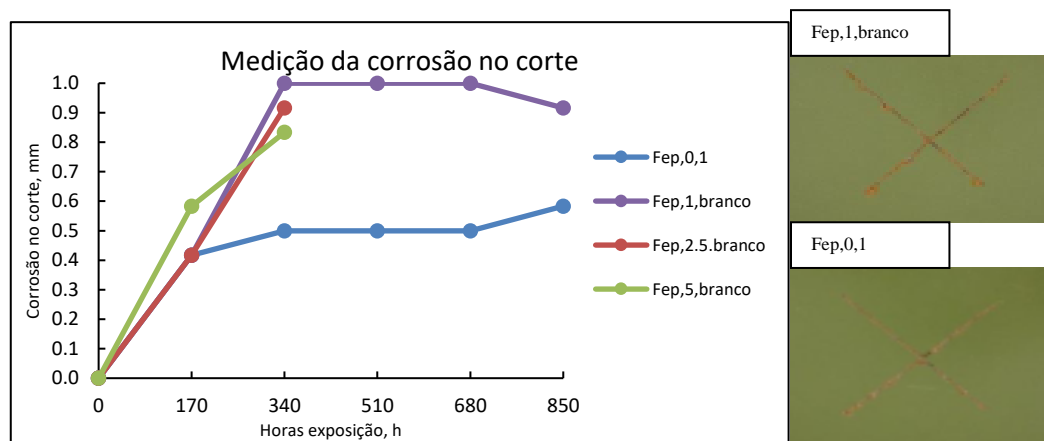


Figura 20- Corrosão no corte, em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade, para os revestimentos com incorporação do aditivo sem inibidores de corrosão.

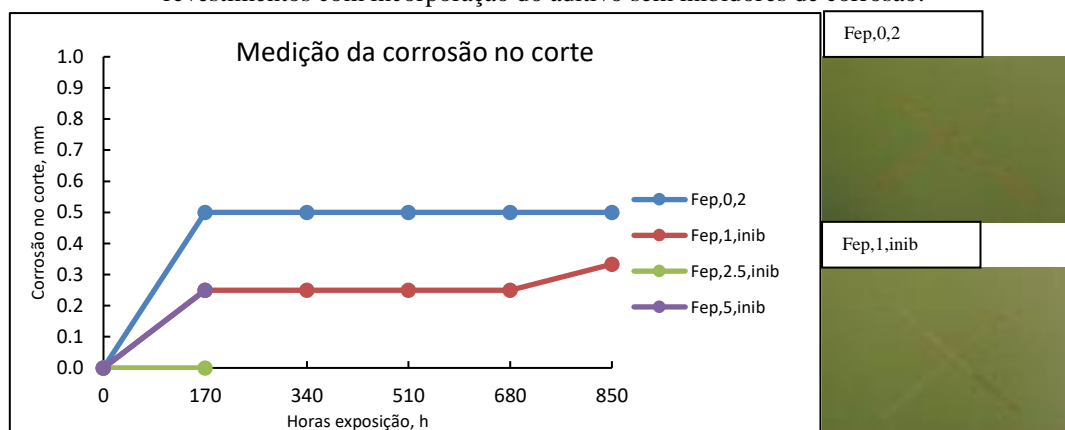


Figura 21- Corrosão no corte, em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade, para os revestimentos com incorporação do aditivo com mistura de inibidores de corrosão.

Pela análise da Figura 20, verifica-se a tendência crescente que este parâmetro apresenta ao longo do ensaio. Nas primeiras 340 horas de ensaio, verifica-se que todas as formulações com incorporação do aditivo sem inibidores apresentam maior corrosão no corte do que a formulação padrão. De salientar também que, neste instante, as formulações $F_{ep,2,5,branco}$ e $F_{ep,5,branco}$ terminaram o ensaio de câmara de humidade, dada a elevada degradação dos seus revestimentos. Entre as 340 e as 850 horas de ensaio, o nível de corrosão no corte estabilizou para ambas as formulações que continuaram em ensaio ($F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,1,branco}$), verificando-se, no entanto, que o valor de corrosão no corte para a formulação $F_{ep,1,branco}$ é o dobro do valor da formulação $F_{ep,0,1}$. Assim, decorridas 850 horas de câmara de humidade, conclui-se que a formulação que apresenta melhor desempenho em termos de avanço da corrosão no corte é a formulação padrão e que a incorporação deste tipo de aditivos prejudica este parâmetro em exposição à câmara de humidade. Pela Figura 21, relativa aos ensaios com a incorporação de partículas contendo inibidores de corrosão, observa-se que nas primeiras 170 horas ocorre um

aumento acentuado da corrosão no corte para as formulações $F_{ep,0,2}$ e $F_{ep,1,inib}$ (especialmente para a formulação $F_{ep,0,2}$) permanecendo aproximadamente constante até ao final do ensaio. As formulações $F_{ep,2,5,inib}$ e $F_{ep,5,inib}$ apenas apresentam valores até às primeiras 170 horas, uma vez que, dada a degradação elevada dos revestimentos, o ensaio foi precocemente terminado. Para as formulações que prosseguiram em estudo, a formulação com incorporação do aditivo contendo mistura de inibidores apresenta melhores resultados que a formulação padrão, o que se pode dever ao efeito inibidor proveniente dos agentes contidos nas partículas.

O empolamento generalizado foi também avaliado ao longo das 850 horas de ensaio de câmara de humidade, encontrando-se os resultados apresentados na Tabela 6 e Tabela 7 com uma imagem correspondente à formulação com pior desempenho.

Tabela 6- Empolamento generalizado em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade, para os revestimentos com aditivção sem inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	$F_{ep,0,1}$	$F_{ep,1,branco}$	$F_{ep,2,5,branco}$	$F_{ep,5,branco}$
0	0	0	0	0
170	0	2(S1)	4(S2)	4(S3)
340	0	2(S2)	5(S2)	5(S3)
510	1(S1)	2(S2)	-	-
680	1(S1)	2(S2)	-	-
850	1(S1)	3(S2)	-	-

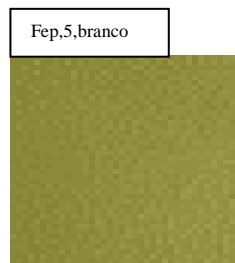
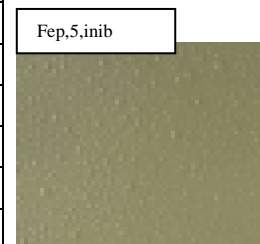


Tabela 7- Empolamento generalizado após terminado o ensaio da câmara de humidade para os revestimentos com adição de aditivos com mistura de inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	$F_{ep,0,2}$	$F_{ep,1,inib}$	$F_{ep,2,5,inib}$	$F_{ep,5,inib}$
0	0	0	0	0
170	0	3(S1)	5(S3)	5(S3)
340	1(S1)	3(S1)	-	-
510	1(S1)	3(S1)	-	-
680	1(S1)	3(S1)	-	-
850	1(S1)	3(S1)	-	-



Pela análise da Tabela 6, observa-se que após as primeiras 170 horas do ensaio de câmara de humidade o padrão ($F_{ep,0,1}$) não apresenta qualquer vestígio de empolamento, enquanto que a formulação $F_{ep,1,branco}$ já apresenta um número significativo de empolamentos de reduzida dimensão. Já as formulações $F_{ep,2,5,branco}$ e $F_{ep,5,branco}$ apresentam um elevado número de empolamentos de grandes dimensões e descoloração acentuada da película que se intensifica até às 340 horas, levando à interrupção dos ensaios. Após as 340 horas, o padrão continua sem apresentar qualquer vestígio de empolamento, ao passo que o ensaio com a formulação $F_{ep,1,branco}$ apresenta uma ligeira intensificação deste fenómeno. No final do ensaio verifica-se que a formulação padrão ($F_{ep,0,1}$) é a que apresenta um melhor comportamento apenas com aparecimento de bolhas em quantidades vestigiais.

A Tabela 7 apresenta os resultados dos ensaios com as partículas contendo inibidores de corrosão sendo os resultados bastante semelhantes em valor e tendência aos obtidos nos ensaios com as partículas sem inibidores, sendo a formulação padrão aquela que apresenta a menor tendência ao aparecimento de empolamentos. O aumento da percentagem de aditivos incorporados prejudica acentuadamente o revestimento no que toca à sua impermeabilidade devido à afinidade com a água.

Apresenta-se na Figura 22 e Figura 23 os valores de delaminação no corte e o aspeto da região em análise do pior (imagem de cima) e melhor revestimento (imagem de baixo) de acordo com os gráficos.

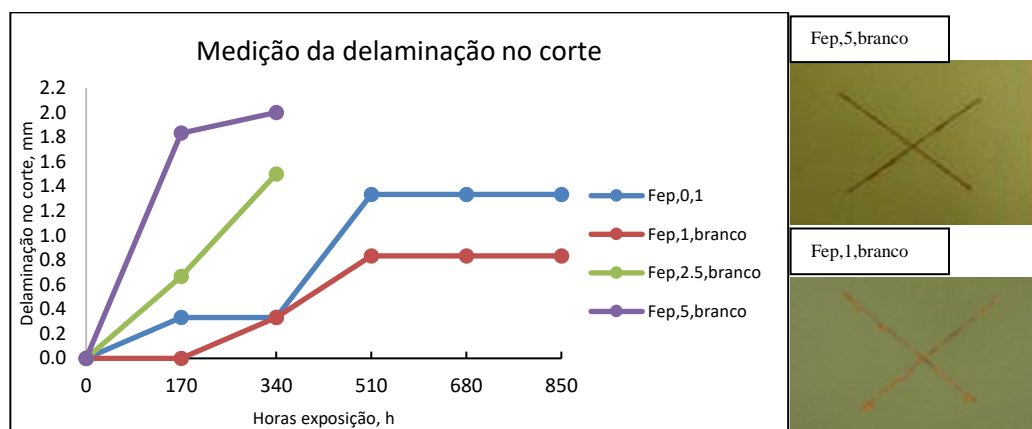


Figura 22- Delaminação do corte, em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade, nos revestimentos com incorporação do aditivo sem inibidores.

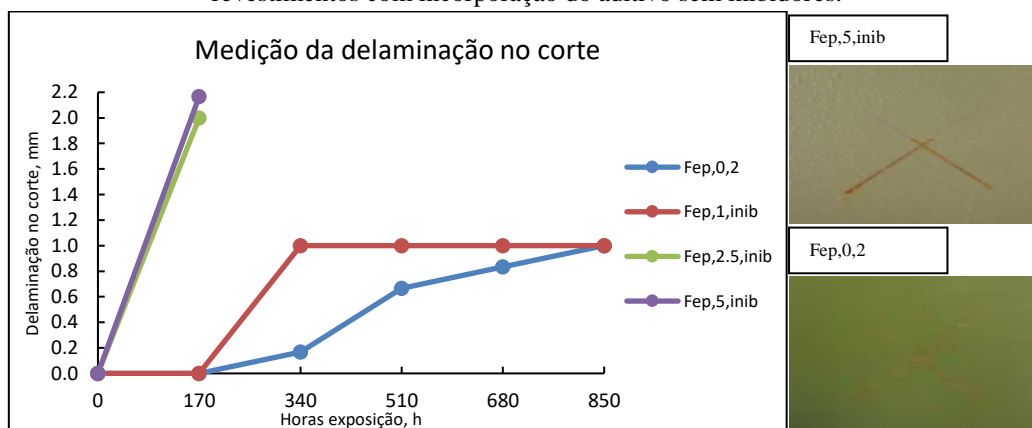


Figura 23- Delaminação do corte, em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade, nos revestimentos com incorporação do aditivo com mistura de inibidores.

Pela observação da Figura 22, verifica-se a tendência crescente da delaminação no corte ao longo do ensaio. Em termos gerais, a formulação Fep,1,branco é a que apresenta melhor comportamento em termos da ocorrência de delaminação do revestimento no corte, mesmo comparativamente com a formulação padrão, o que demonstra o efeito benéfico que a incorporação de reduzidas quantidades destes aditivos podem trazer.

A Figura 23 apresenta os resultados de delaminação do revestimento no corte para os ensaios com a incorporação de partículas contendo inibidores de corrosão. Verifica-se que nas primeiras 170 horas, as formulações Fep,0,2 e Fep,1,inib não apresentam qualquer delaminação no corte, apresentando as restantes formulações já um nível de delaminação no corte considerável (terminando nesse instante os ensaios tal como mencionado anteriormente). Às 340 horas, verifica-se um aumento significativo da delaminação no corte para

a formulação $F_{ep,1,inib}$, mantendo-se constante até ao final do ensaio. A formulação $F_{ep,0,2}$ apresenta um aumento gradual deste fenómeno, apresentando um valor similar ao da formulação $F_{ep,1,inib}$ no término do ensaio. Uma vez mais, verifica-se que a incorporação de percentagens de aditivo superiores potencia o surgimento de delaminação no corte para este ensaio.

Finalizado o ensaio da câmara de humidade e analisando os resultados na sua globalidade, conclui-se que a adição destas partículas prejudica o desempenho deste tipo de revestimentos aquando da sua exposição a condições de temperatura e humidade elevada, sendo este efeito tanto maior quanto maior a quantidade de aditivos adicionada, levando à ocorrência de um elevado nível de empolamentos e descoloração da película. Este fenómeno dever-se-á a uma elevada infiltração de água no revestimento, justificada pela elevada afinidade dos componentes presentes na composição do aditivo com a água e potenciada pela estrutura porosa dos mesmos. Ainda que estejam presentes os inibidores de corrosão e que estes atuem, como se verifica na avaliação da corrosão no corte, o elevado empolamento que se verifica no revestimento inviabiliza a incorporação deste aditivo no primário epóxico de base solvente em estudo. Na Figura 24 compara-se o aspeto dos revestimentos com as formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,branco}$ terminado o ensaio de câmara de humidade.

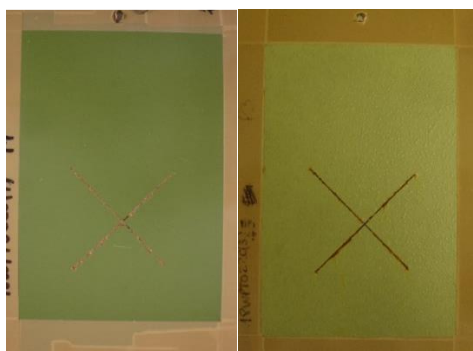


Figura 24- Provets revestidos com as formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,branco}$ após término do ensaio de câmara de humidade.

No Apêndice C encontram-se imagens dos provets após término dos ensaios de câmara de humidade e efetuada a decapagem parcial dos provets, de forma a verificar a ocorrência de corrosão no substrato. No caso das formulações em análise correspondem, respetivamente, as figuras: Figura C. 1 à Figura C. 8. Os provets revestidos com as formulações aditivadas sem inibidores de corrosão apresentam corrosão no substrato, especialmente nas formulações com percentagens de incorporação mais elevadas, ao contrário do substrato revestido com a formulação padrão. Em contraste, os provets revestidos com as formulações aditivadas com inibidores de corrosão não apresentam corrosão no substrato.

De forma a avaliar a estabilidade das diferentes formulações do primário, efetuou-se o ensaio de estabilidade acelerada, no qual as formulações foram sujeitas às temperaturas de 23 e 40 °C durante 1 mês. Após este período, parâmetros como o grau de moagem e a viscosidade foram medidos para comparação com os valores iniciais. A evolução destes parâmetros encontra-se representada nas figura, Figura 25 e Figura 26.

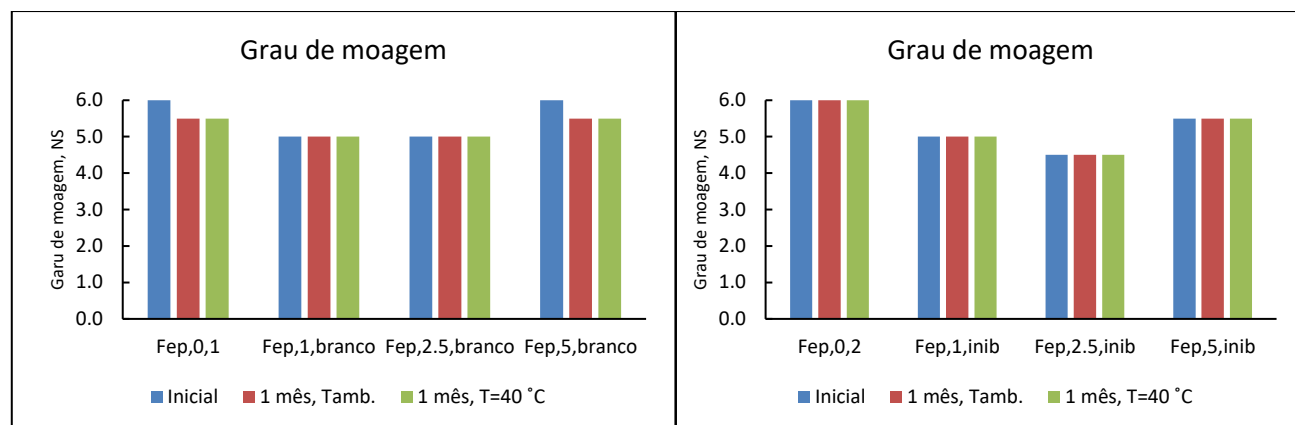


Figura 25- Grau de moagem inicial e após o ensaio de estabilidade acelerada para as formulações com aditivo (sem e com inibidores).

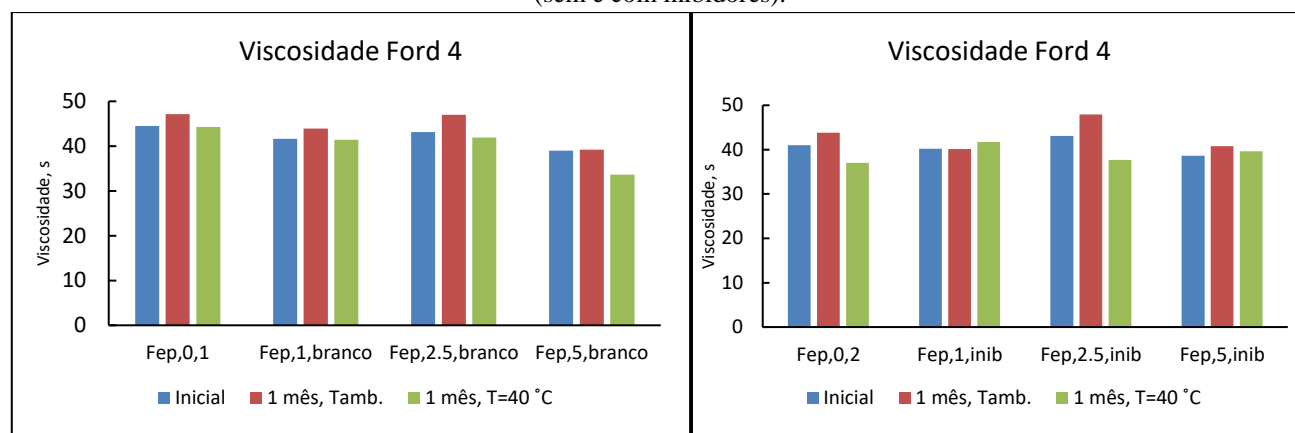


Figura 26- Viscosidade inicial e após o ensaio de estabilidade acelerada para as formulações com aditivo (sem e com inibidores).

Pela análise da Figura 25 verifica-se que para as formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,branco}$ ocorre uma ligeira regressão do grau de moagem, para ambas as temperaturas em estudo, não sendo, no entanto, esta alteração significativa. Nas formulações $F_{ep,1,branco}$ e $F_{ep,2,5,branco}$ não se verifica qualquer alteração do grau de moagem após um mês de ensaio de estabilidade. Para as formulações aditivadas com inibidores de corrosão, o grau de moagem manteve-se inalterado face ao inicial após um mês de ensaio. Quanto à viscosidade (Figura 26), verifica-se a tendência de um aumento ligeiro e não significativo do seu valor à temperatura ambiente. Já no ensaio à temperatura de 40 °C, as formulações apresentam a tendência para diminuir ligeiramente em termos de viscosidade. Conclui-se, então, que de uma forma geral, a incorporação destes aditivos (com e sem inibidores intercalados) não afeta a estabilidade deste tipo de produtos.

4.1.3. Ensaio de caracterização dos revestimentos

Após os ensaios de avaliação de desempenho dos revestimentos efetuado na CIN realizaram-se os ensaios de caracterização, na Universidade de Aveiro. A análise dos resultados obtidos do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica será qualitativa (não se efetuarão *fittings*), comparando as respostas obtidas, ao longo do tempo de imersão, para a formulação $F_{ep,0,1}$ e para as formulações modificadas com os LDHs (com e sem inibidores de corrosão intercalados), relacionando-as com as respetivas propriedades barreira

dos revestimentos. Para a formulação $F_{ep,0,1}$ após 1h, 24h e 2 semanas de imersão obteve-se as seguintes respostas: a) logaritmo da impedância normalizada ($\text{Log}_{10} (|Z|)$) em função do logaritmo da frequência ($\text{Log}_{10} (Freq)$); b) ângulo de fase (Z_{phz}) em função do logaritmo da frequência ($\text{Log}_{10} (Freq)$), ver Figura 27.

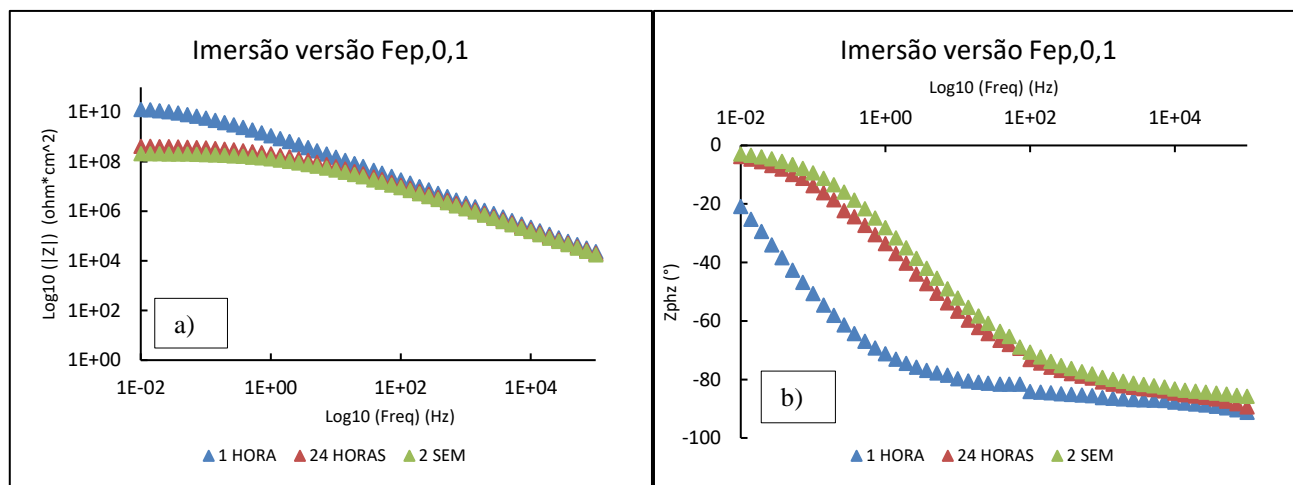


Figura 27- Respostas obtidas para a formulação $F_{ep,0,1}$ após os períodos de imersão: 1h, 24h e 2 semanas.

Pela análise da Figura 27 a) verifica-se um decréscimo da magnitude da impedância ao longo do tempo de imersão. Para os 3 períodos de imersão representados, verifica-se uma zona capacitiva (altas frequências) e uma zona resistiva (baixas frequências). As diferenças entre os períodos consistem nas propriedades barreira do revestimento, que tendem a diminuir. Verifica-se também, para os 3 períodos, a presença de apenas uma constante de tempo, desta forma sugere-se que o circuito elétrico equivalente seria um modelo R-C em paralelo.

De forma a avaliar a influência dos aditivos (com e sem inibidores de corrosão intercalados) nas propriedades barreira dos revestimentos sobrepôs-se graficamente as respostas obtidas para a formulação padrão com as respostas para as formulações aditivadas $F_{ep,2,5,branco}$ e $F_{ep,2,5,inib}$ para o período de 1 semana de imersão, Figura 28.

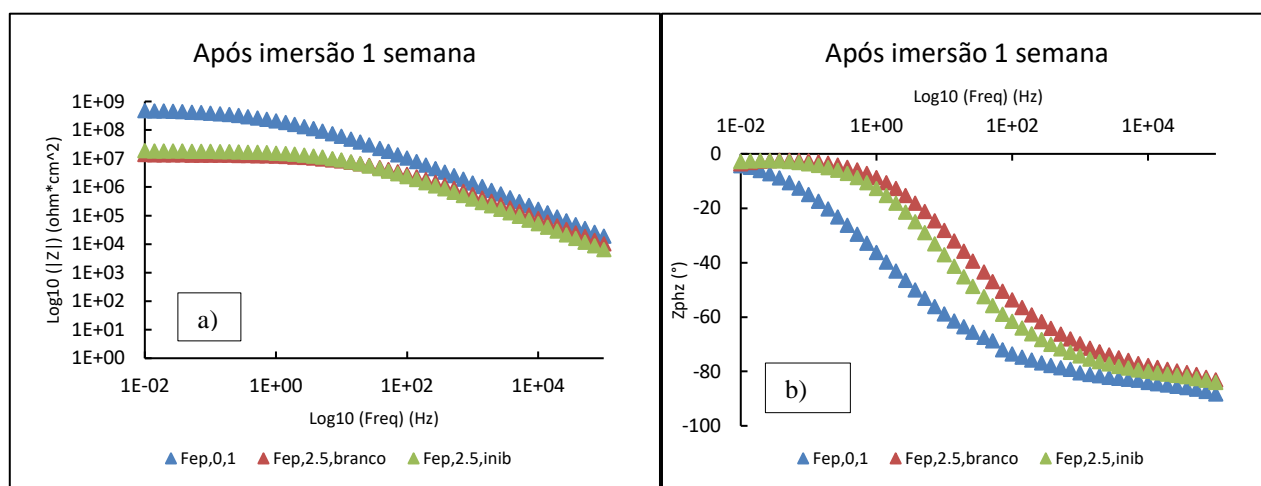


Figura 28- Respostas obtidas para as formulações $F_{ep,0,1}$, $F_{ep,2,5,branco}$ e $F_{ep,2,5,inib}$ após 1 semana de imersão.

Pela Figura 28 verifica-se que ambos os sistemas modificados com a adição dos LDHs (com e sem inibidores de corrosão) apresentam uma redução das propriedades barreira, que se traduz numa menor

resistência dos revestimentos. Face às respostas dos revestimentos representadas, atribui-se apenas 1 constante de tempo, caso se pretenda fazer o *fitting* dos sistemas. De um modo geral, esta tendência replica-se em todos os sistemas aditivados durante os períodos de imersão medidos. Todas as formulações apresentam uma redução das propriedades barreira com a incorporação dos aditivos. Verifica-se também que a magnitude da impedância de todas as formulações diminui com o tempo de imersão. Entre os diferentes sistemas aditivados, a principal diferença consiste no *ranking* dos revestimentos quanto à sua resistência (ver Figura H. 1, Apêndice H). Quanto maior a percentagem de incorporação de aditivos, menor a resistência do revestimento. Entre os dois tipos de aditivos: os LDHs sem inibidores intercalados apresentam maior magnitude de impedância, quando incorporados na mesma percentagem que os LDHs com mistura de inibidores intercalados.

Os resultados obtidos pelo ensaio EIS para o primário epóxico de base solvente em estudo são consistentes qualitativamente com todos os dados obtidos dos ensaios de envelhecimento acelerado realizados na CIN, para as mesmas formulações. Porventura, uma modificação do aditivo (com e sem inibidores intercalados) ao nível da energia de superfície das partículas ou da composição das mesmas, de forma a torná-las mais hidrofóbicas, permitirá obter resultados mais prometedores.

Recorreu-se ainda à espectroscopia de infravermelho no sentido de detetar se alguma eventual diferença resultante da adição das partículas LDH (com ou sem inibidores) era detetada. Tal como seria de esperar, tendo em conta a pequena quantidade de aditivo adicionada (<5 m/m %), não se detetou qualquer diferença entre os espectros obtidos, ver Figura I. 1, no Apêndice I. Após os ensaios de nevoeiro salino, as placas foram novamente analisadas por FT-IR no sentido de analisar : (i) se e como o processo de corrosão afetaria a matriz polimérica e (ii) se a presença das partículas influenciaria esse efeito. Porém, não foram registadas diferenças relevantes entre os espectros das amostras antes e após o ensaio de nevoeiro salino, tal como se pode observar na Figura I. 2, no Apêndice I, que corresponde à comparação dos espetros da amostra $F_{ep,0,1}$. Esta conclusão verificou-se nas restantes formulações em estudo (aditivadas com e sem inibidores). Estes resultados indicam que, pelo menos à superfície, não se observa qualquer alteração na matriz, inclusive na formulação com maior incorporação de aditivo.

Para avaliar se a incorporação dos aditivos (com e sem inibidores de corrosão) formava defeitos ou agregados de partículas/constituintes das formulações, realizou-se o ensaio de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) aos provetes revestidos, sem serem sujeitos aos ensaios de envelhecimento acelerado, de duas perspetivas diferentes: *top view* (vista de cima) e *cross section* (secção de corte). Na Figura 29 encontra-se o plano obtido da vista de cima do revestimento das formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,inib}$, respetivamente.

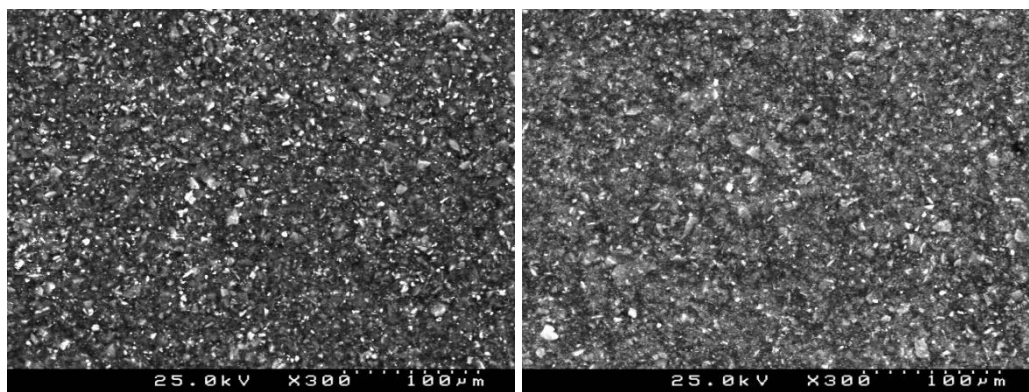


Figura 29- Superfície dos revestimentos das formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,inib}$, respetivamente, analisada por SEM.

Pela Figura 29 não se verificam alterações morfológicas significativas, o que indica que a incorporação dos aditivos não causou a formação de defeitos ou agregados. Uma vez que as formulações possuem elevadas quantidades de pigmentos e cargas, estas podem mascarar a presença dos aditivos, não sendo possível detetá-los. As restantes formulações em estudo apresentaram morfologias de superfície idênticas. Na Figura 30 demonstra-se o plano obtido da interface revestimento-substrato (secção de corte) dos provetes das formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,inib}$, respetivamente.

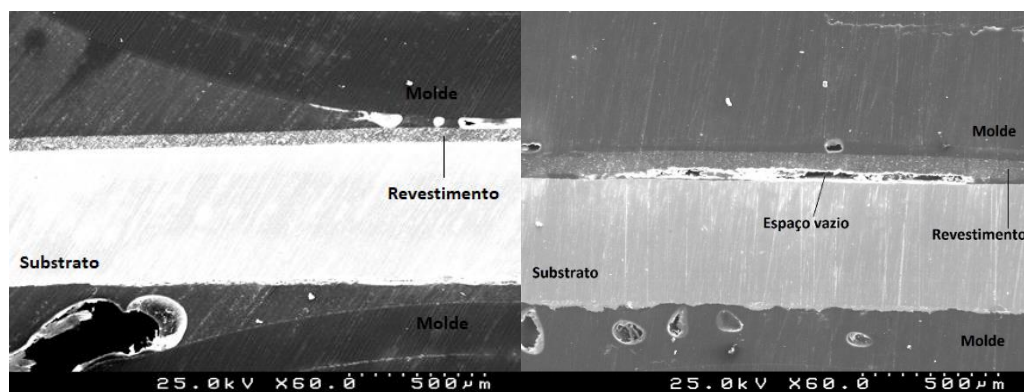


Figura 30 Secção do corte dos revestimentos das formulações $F_{ep,0,1}$ e $F_{ep,5,inib}$, respetivamente, analisada por SEM.

Observando a Figura 30, imagem correspondente à formulação $F_{ep,5,inib}$, verifica-se o aparecimento de espaços vazios entre o substrato e a camada de revestimento, que não se observam na imagem corresponde à formulação padrão ($F_{ep,0,1}$). Tal é indicativo da falha de aderência do revestimento ao substrato por influência não só da preparação das amostras (concretamente o corte em guilhotina e o polimento com lixa), como também pela incorporação dos LDHs aplicados. Observou-se que as amostras cujo revestimento continha os aditivos sem inibidores de corrosão (nas diferentes percentagens) e os aditivos com inibidores de corrosão incorporados na quantidade de 5 % apresentavam espaços vazios entre o revestimento e o substrato (semelhantes à figura anterior). Tal facto explica a baixa aderência que os revestimentos aditivados, especialmente em maiores percentagens, apresentaram após os ensaios de envelhecimento acelerado. Esta falha de aderência é uma das principais razões para o desempenho anticorrosivo inferior dos revestimentos aditivados nos ensaios de envelhecimento acelerado.

4.2. Primário anticorrosivo alquídico de base aquosa

Decorrido o período de 24 horas após o fabrico e estabilização das diferentes formulações, procedeu-se ao seu controlo.

4.2.1. Avaliação da resistência mecânica dos revestimentos

Aplicou-se cada uma das formulações em provetes de aço, de forma a obter uma película seca com uma espessura entre 35-45 μm e, em vidro, com uma espessura húmida de 100 μm , para prosseguir com os ensaios de avaliação de desempenho.

O ensaio da dureza pendular Persoz realizado 24 horas e 15 dias após a aplicação no vidro encontra-se representado na Figura D. 2, no Apêndice D. Os resultados do ensaio encontram-se representados na Figura 31.

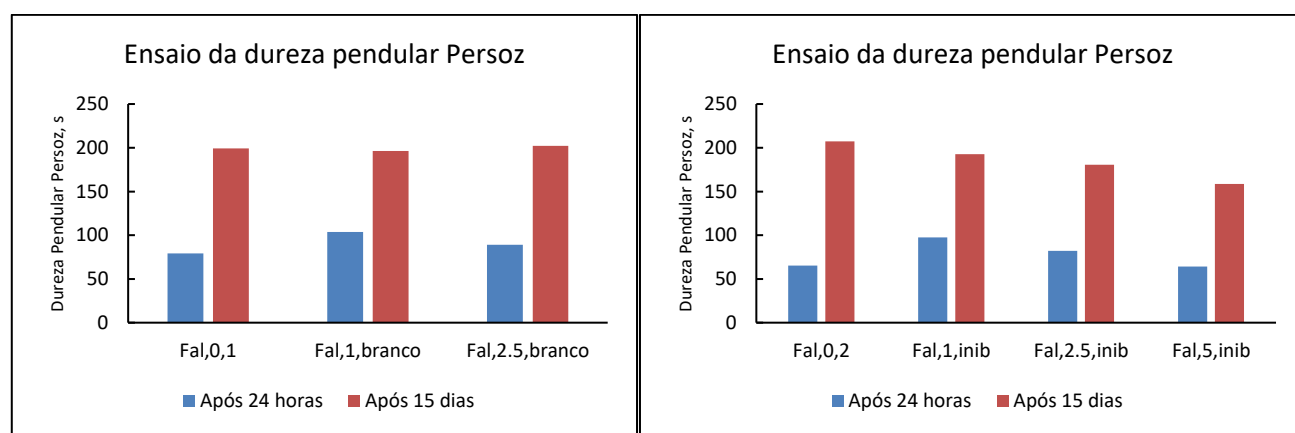


Figura 31- Valores do ensaio de dureza pendular Persoz, realizado 24 e 7 dias após da aplicação no vidro, para os revestimentos aditivados (sem e com inibidores).

Pela observação da Figura 31, verifica-se que após 15 dias de cura dos revestimentos a dureza é superior do que após 24 horas, visto que nesse instante a reação de oxidação (reação de cura) ainda não está completa, evoluindo gradualmente. Através da Figura 31, apesar de 24 horas após a aplicação as formulações com incorporação do aditivo sem inibidor apresentarem uma dureza maior face à formulação padrão $F_{al,0,1}$, após os 15 dias de cura a dureza das 3 formulações em análise são muito semelhantes, não se evidenciando grande influência dos LDHs sem inibidor de corrosão incorporados na dureza da película. Quanto aos LDHs com inibidores de corrosão verifica-se o decréscimo da dureza da película com o aumento da incorporação de aditivo. Assim, conclui-se que este aditivo influencia a dureza da película.

Realizou-se o ensaio da aderência quadrícula 24 horas e 15 dias após a aplicação nos provetes de aço, com a finalidade de avaliar a aderência do revestimento ao substrato, em diferentes estágios da sua cura. O ensaio encontra-se representado na Figura E. 2, no Apêndice E. Verificou-se que não existe qualquer destacamento em nenhum dos ensaios, o que demonstra que a adição destas partículas (com ou sem inibidor) não afeta a aderência deste tipo de revestimento ao substrato.

O ensaio da resistência ao choque foi realizado para todas as amostras após 15 dias de cura e encontra-se representado na Figura F. 2, do Apêndice F. Para as formulações padrão ($F_{al,0,1}$ e $F_{al,0,2}$) e para a formulação

$F_{al,5,inib}$ concluiu-se que a queda do peso a partir dos 35 cm de altura origina fissuração do revestimento, enquanto que nas formulações $F_{al,1,branco}$, $F_{al,1,inib}$, $F_{al,2,5,branco}$ e $F_{al,2,5,inib}$ concluiu-se que a fissuração apenas ocorre a partir dos 40 cm de altura. A incorporação deste aditivo (com e sem inibidores de corrosão) influencia ligeiramente a resistência ao choque dos revestimento, tornando-os mais resistente em determinadas concentrações.

O ensaio da flexibilidade mandril cónica, à semelhança do ensaio anterior, foi realizado após 15 dias de cura dos revestimentos e encontra-se representado na Figura G. 2, do Apêndice G. Neste ensaio não se verificou qualquer alteração na flexibilidade dos revestimentos pela incorporação destes aditivos.

4.2.2. Avaliação da resistência dos revestimentos aos ensaios de envelhecimento acelerado

A avaliação do desempenho anticorrosivo e protetor dos revestimentos foi monitorizado através dos mesmos parâmetros-chave já anteriormente mencionados. Observou-se, ao longo das 170 horas de exposição em nevoeiro salino, a existência de corrosão generalizada nos provetes. O ensaio foi realizado em triplicado. A avaliação deste parâmetro é feita pela atribuição de uma classificação numa escala de Ri0 a Ri5, em função da área de provete corroída em percentagem, segundo a norma ISO 4628. Na Tabela 8 e Tabela 9 encontram-se registados os resultados obtidos e uma imagem acoplada referente ao revestimento com pior desempenho no parâmetro em análise.

Tabela 8- Avaliação da corrosão generalizada nos provetes após 170 horas de exposição a nevoeiro salino para os revestimentos aditivados sem inibidores.

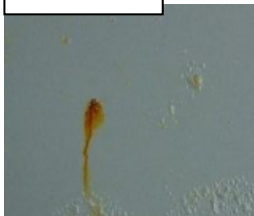

Tempo de exposição (h)/Formulação	$F_{al,0,1}$	$F_{al,1,branco}$	$F_{al,2,5,branco}$	
0	Ri0, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	
120	Ri0, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	
170	Ri2, Ri0, Ri0	Ri2, Ri0, Ri0	Ri2, Ri0, Ri0	

Tabela 9- Avaliação da corrosão generalizada nos provetes após 170 horas de exposição a nevoeiro salino para os revestimentos aditivados com inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	$F_{al,0,2}$	$F_{al,1,inib}$	$F_{al,2,5,inib}$	$F_{al,5,inib}$	
0	Ri0, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	
120	Ri0, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	
170	Ri4, Ri3, Ri0	Ri2, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	Ri0, Ri0, Ri0	

Pela análise da Tabela 8 nas primeiras 120 horas não se verificou vestígios de corrosão generalizada em nenhuma das amostras. No entanto, após 170 horas de ensaio, todos os provetes em ensaio apresentam corrosão generalizada nas suas superfícies (classificada como Ri2). Pela Tabela 9, após 170 horas de ensaio, os provetes revestidos com as formulações $F_{al,0,2}$ e $F_{al,1,inib}$ apresentam corrosão generalizada, enquanto que os provetes revestidos com as formulações $F_{al,2,5,inib}$ e $F_{al,5,inib}$ não apresentam qualquer vestígio de corrosão

generalizada. Verifica-se, assim, o efeito inibidor proveniente dos agentes intercalados nos LDHs, quando incorporados em percentagens superiores. Devido à corrosão generalizada observada na maioria dos provetes, interrompeu-se o ensaio de nevoeiro salino às 170 horas.

A Figura 32 e Figura 33 apresentam a evolução da corrosão no corte ao longo de todo o ensaio de nevoeiro salino, para todas as formulações em ensaio e o aspeto da região em análise para o pior (imagem de cima) e melhor revestimento (imagem de baixo) de acordo com os gráficos.

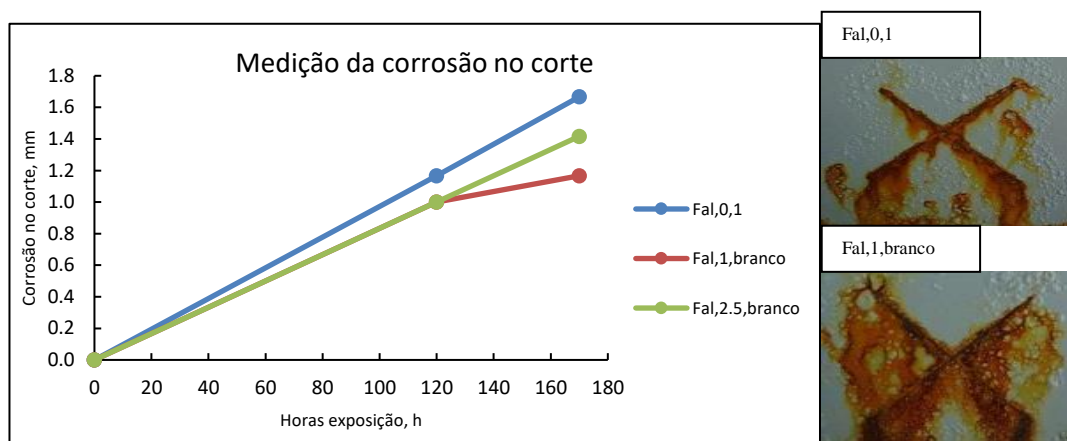


Figura 32- Evolução da corrosão no corte, em função do tempo exposto ao ciclo de nevoeiro salino para os revestimentos aditivados sem inibidores.

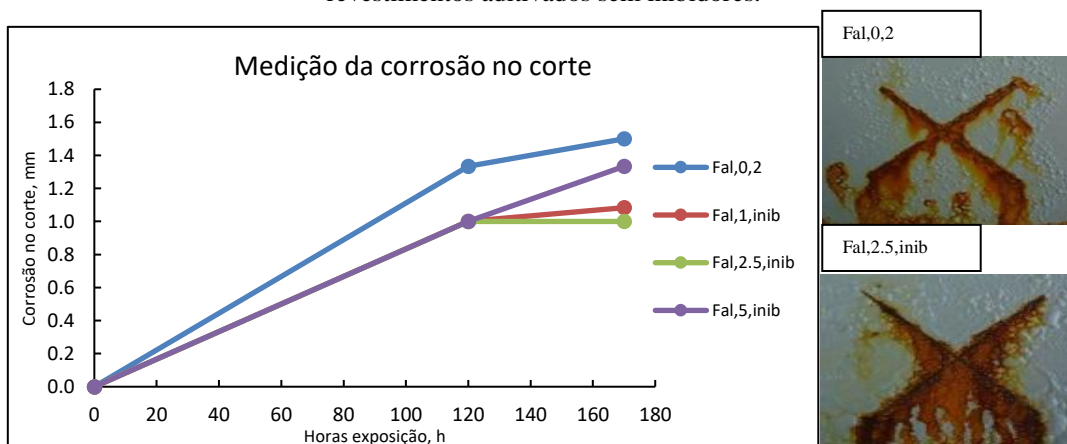


Figura 33- Evolução da corrosão no corte, em função do tempo de exposição ao ensaio de nevoeiro salino para os revestimentos aditivados com mistura de inibidores.

Como se pode verificar, observando a Figura 32 e Figura 33 há uma tendência para o aumento da corrosão no corte ao longo do tempo de exposição à atmosfera salina. Em ambos os estudos dos aditivos (com e sem inibidores de corrosão), verifica-se que essa tendência é mais acentuada para as formulações padrão. No estudo dos aditivos sem inibidores verifica-se que a formulação com melhor desempenho é a formulação $F_{al,1,branco}$. No estudo dos aditivos com inibidores a formulação $F_{al,2,5,inib}$ apresenta melhor desempenho. Assim, conclui-se que a incorporação deste aditivo (com e sem inibidores de corrosão) retarda a corrosão no corte, como pretendido, especialmente quando incorporado nas percentagens de 1 e 2,5 %.

O empolamento generalizado foi avaliado ao longo das 170 horas de ensaio de nevoeiro salino, encontrando-se os resultados registados na Tabela 10 e Tabela 11 com uma imagem correspondente à formulação com pior desempenho para demonstrar o defeito.

Tabela 10- Avaliação do empolamento generalizado em função do tempo de exposição a nevoeiro salino, nos revestimentos com a incorporação dos aditivos sem inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	F _{al,0,1}	F _{al,1,branco}	F _{al,2.5,branco}
0	0	0	0
120	2(S3)	2(S3)	2(S3)
170	3(S3)	3(S4)	3(S4)

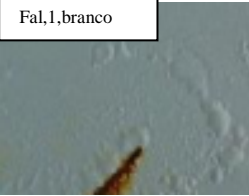



Tabela 11- Avaliação do empolamento generalizado em função do tempo de exposição a nevoeiro salino, nos revestimentos com a incorporação dos aditivos com inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	F _{al,0,2}	F _{al,1,inib}	F _{al,2.5,inib}	F _{al,5,inib}
0	0	0	0	0
120	2(S3)	2(S3)	2(S3)	2(S3)
170	3(S3)	3(S4)	2(S3)	2(S4)



Pela análise da Tabela 10 verifica-se que após as 170 horas de ensaio os provetes apresentam um número significativo de empolamentos de dimensão bastante considerável, apresentando a formulação F_{al,0,1} um tamanho ligeiramente inferior aos restantes revestimentos.

A Tabela 11 apresenta os resultados dos ensaios com as partículas contendo inibidores de corrosão, sendo estes, no caso das formulações F_{al,0,2} e F_{al,1,inib} idênticos em valor e tendência aos obtidos nos ensaios com as partículas sem inibidor. As formulações com incorporação superior de aditivo contendo inibidores (2,5 e 5%) às 120 horas apresentam resultados semelhantes às restantes formulações, que se mantêm constantes até às 170 horas. Assim, verifica-se que a maior incorporação destes aditivos nas formulações beneficia o revestimento no que toca à sua impermeabilidade (concretamente quanto ao número de empolamentos nas suas superfícies). Apresenta-se na Figura 34 e Figura 35 os valores de delaminação no corte e o aspeto da região em análise do pior (imagem de cima) e melhor revestimento (imagem de baixo) de acordo com os gráficos.

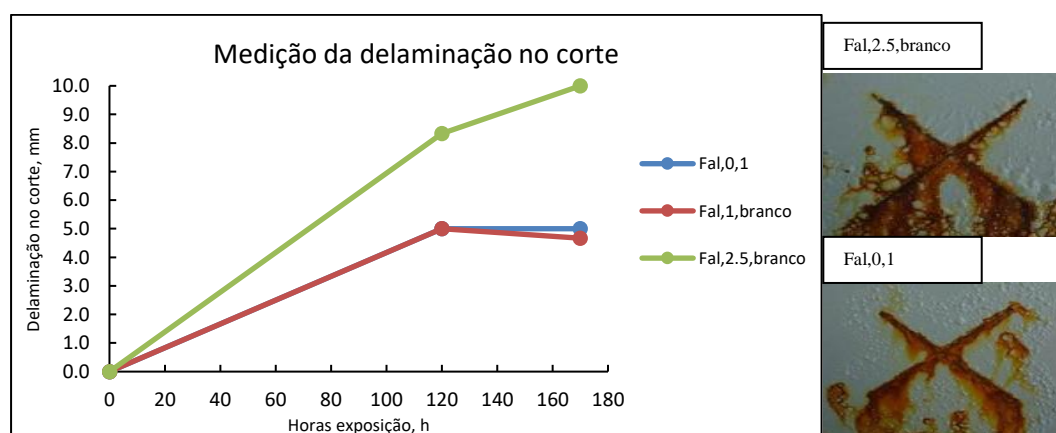


Figura 34- Evolução da delaminação no corte, em função do tempo para as formulações aditivadas sem inibidores de corrosão.

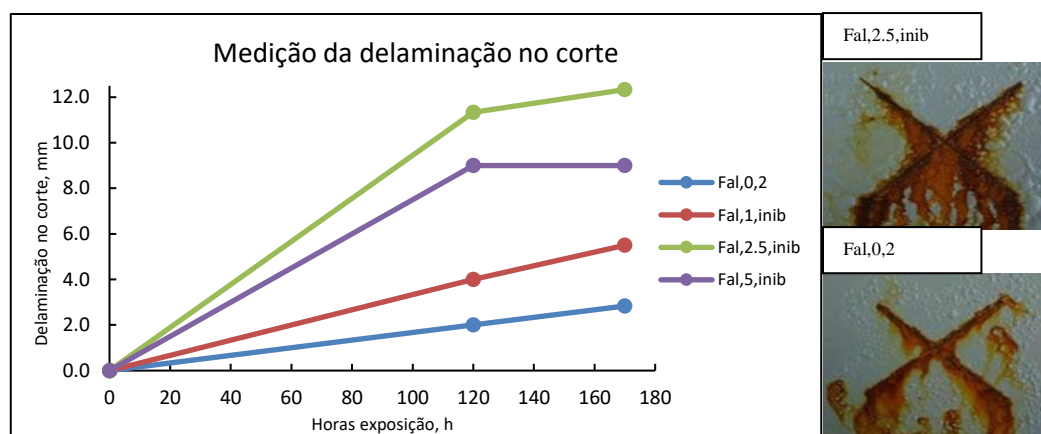


Figura 35- Evolução da delaminação no corte, em função do tempo para as formulações aditivadas com mistura de inibidores de corrosão.

Pela observação da Figura 34 verifica-se a tendência crescente da delaminação no corte até às 120 horas. Entre as 120 e as 170 horas observa-se que a delaminação no corte mantém-se constante para as formulações $F_{al,0,1}$ e $F_{al,1,branco}$, enquanto que na formulação $F_{al,2,5,branco}$ mantém a tendência crescente. Tal prova que a incorporação de percentagens superiores de aditivo potencia o surgimento de delaminação no corte para este ensaio. A Figura 35 apresenta os resultados de delaminação do revestimento no corte para os ensaios com a incorporação de partículas contendo inibidores de corrosão, verificando-se uma tendência semelhante à observada no estudo com as partículas sem inibidores. Isto é, no que toca a este parâmetro, a incorporação do aditivo com inibidores de corrosão, nomeadamente em percentagens superiores prejudica o desempenho do revestimento, tal como se concluiu no estudo aos aditivos sem inibidores.

Face à degradação elevada dos provetes (especialmente quanto ao elevado empolamento na região do corte) 170 horas após ensaio, justificou-se a análise de um parâmetro que inicialmente não estava contemplado-empolamento no corte.

Tabela 12- Avaliação do empolamento no corte em função do tempo de exposição a nevoeiro salino, nos revestimentos com a incorporação dos aditivos sem inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	$F_{al,0,1}$	$F_{al,1,branco}$	$F_{al,2,5,branco}$
0	0	0	0
120	0	0	0
170	4(S4)	4(S4)	Descasque

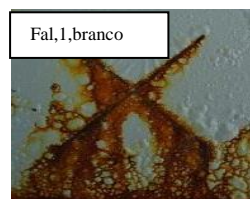
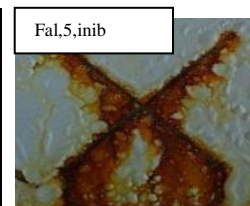


Tabela 13- Avaliação do empolamento no corte em função do tempo de exposição a nevoeiro salino, nos revestimentos com a incorporação dos aditivos com inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	$F_{al,0,2}$	$F_{al,1,inib}$	$F_{al,2,5,inib}$	$F_{al,5,inib}$
0	0	0	0	0
120	0	0	0	0
170	4(S4)	5(S4)	5(S4)	5(S5)



Pela análise da Tabela 12 e Tabela 13, 170 horas após o ensaio, verifica-se que todas as formulações em ensaio apresentavam um número elevado de empolamentos de grandes dimensões, nomeadamente as

aditivadas com inibidores de corrosão. Na formulação $F_{al,2.5,branco}$ verifica-se inclusive o destacamento do revestimento. A incorporação do aditivo (com e sem inibidores de corrosão), especialmente em quantidades superiores, prejudica o revestimento no que toca ao empolamento na região do corte, resultante da infiltração da solução salina.

Finalizado o ensaio de nevoeiro salino e analisando os resultados na sua globalidade, conclui-se que as formulações que apresentam melhor desempenho são a $F_{al,0,1}$, $F_{al,1,branco}$ e $F_{al,2.5,inib}$. Contudo, o elevado estado de degradação dos provetes após a primeira observação não permitiu identificar diferenças significativas entre os revestimentos. Os resultados sugerem que a adição destas partículas poderá providenciar um desempenho anticorrosivo superior. Para tal, será necessário otimizar as formulações aditivadas, encontrar a percentagem ideal de aditivo (com e sem inibidor a incorporar) e fazer as observações dos ensaios em períodos mais curtos. Na Figura 36 compara-se o aspeto dos revestimentos com as formulações $F_{al,2.5,inib}$ e $F_{al,2.5,branco}$, uma vez que são as formulações que apresentaram melhor e pior desempenho, respetivamente, terminado o ensaio de nevoeiro salino.

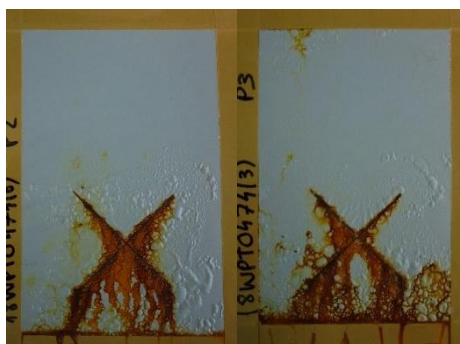


Figura 36- Provetes revestidos com as formulações $F_{al,2.5,inib}$ e $F_{al,2.5,branco}$ após término do ensaio de nevoeiro salino.

No Apêndice B encontram-se imagens dos provetes após término dos ensaios de nevoeiro salino e efetuada a decapagem parcial dos provetes, de forma a verificar a ocorrência de corrosão no substrato metálico. No caso das formulações em análise correspondem, respetivamente, às figuras: Figura B. 9 à Figura B. 14. Verifica-se que todos os provetes em estudo apresentam corrosão no substrato, no entanto, mais acentuada nos provetes revestidos com as formulações $F_{al,2.5,branco}$ e $F_{al,1,inib}$.

Foi também realizado o ensaio de câmara de humidade no qual os parâmetros avaliados correspondem aos avaliados ao longo do ensaio de nevoeiro salino. Verificou-se que ao fim de 120 horas de ensaio, em nenhum dos provetes revestidos se observou a ocorrência de corrosão generalizada. Na Tabela 14 e Tabela 15 apresentam-se os valores de corrosão no corte e o aspeto da região em análise do pior revestimento.

Tabela 14- Avaliação da corrosão no corte em função do tempo exposto ao ensaio da câmara de humidade para os revestimentos com incorporação dos aditivos sem inibidores.

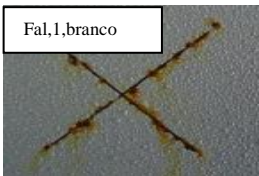
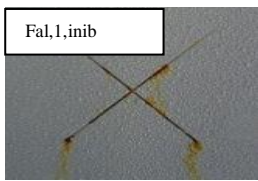
Tempo de exposição (h)/Formulação	$F_{al,0,1}$ (mm)	$F_{al,1,branco}$ (mm)	$F_{al,2.5,branco}$ (mm)	
0	0	0	0	
120	0,50	0,67	0,58	

Tabela 15- Avaliação da corrosão no corte em função do tempo exposto ao ensaio de câmara de humidade para os revestimentos com incorporação dos aditivos com inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	F _{al,0,2} (mm)	F _{al,1,inib} (mm)	F _{al,2,5,inib} (mm)	F _{al,5,inib} (mm)
0	0	0	0	0
120	0,58	0,58	0,42	0,33

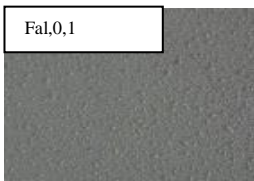


Pela análise da Tabela 14 e Tabela 15 verifica-se que após 120 horas de ensaio a formulação que apresenta menor corrosão no corte é a formulação F_{al,5,inib} e F_{al,2,5,inib}. Conclui-se, assim, que a incorporação de maiores percentagens de aditivo com inibidores de corrosão permite obter melhor desempenho, observando-se menor corrosão no corte, o que se pode dever ao efeito inibidor proveniente dos agentes contidos nas partículas LDHs.

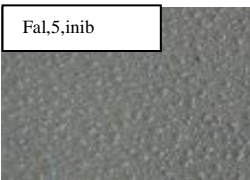
O empolamento generalizado foi também avaliado, encontrando-se os resultados obtidos na Tabela 16 e Tabela 17, juntamente com uma imagem correspondente à formulação com pior desempenho.

Tabela 16- Avaliação do empolamento generalizado após terminado o ensaio de câmara de humidade para os revestimentos com adição de aditivos sem inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	F _{al,0,1}	F _{al,1,branco}	F _{al,2,5,branco}
0	0	0	0
120	5(S3)	5(S3)	5(S3)


Tabela 17- Avaliação do empolamento generalizado após terminado o ensaio de câmara de humidade para os revestimentos com adição de aditivos com inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	F _{al,0,2}	F _{al,1,inib}	F _{al,2,5,inib}	F _{al,5,inib}
0	0	0	0	0
120	5(S3)	5(S3)	5(S3)	5(S4)



Pela análise da Tabela 16 e Tabela 17, 120 horas após ensaio regista-se um número significativo de empolamentos de grandes dimensões em todas as formulações em estudo, que cobrem a superfície total do provete, levando à sua interrupção prematura.

Apresenta-se na Tabela 18 e Tabela 19 os valores de delaminação no corte, juntamente com uma imagem correspondente à formulação com pior desempenho.

Tabela 18- Avaliação da delaminação no corte após 120 horas de ensaio para os revestimentos com incorporação do aditivo sem inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	F _{al,0,1} (mm)	F _{al,1,branco} (mm)	F _{al,2,5,branco} (mm)
0	0	0	0
120	2,33	2,67	1,33

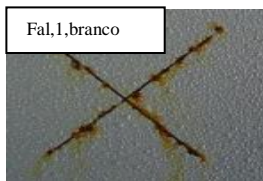
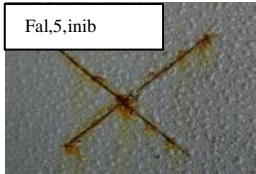


Tabela 19- Avaliação da delaminação no corte após 120 horas de ensaio para os revestimentos com incorporação do aditivo com mistura de inibidores.

Tempo de exposição (h)/Formulação	F _{al,0,2} (mm)	F _{al,1,inib} (mm)	F _{al,2,5,inib} (mm)	F _{al,5,inib} (mm)	F _{al,5,inib}
0	0	0	0	0	
120	2,33	2,00	2,67	3,33	

Através da Tabela 18 e Tabela 19 verifica-se que, no que toca à delaminação no corte, a incorporação de 2,5 % de aditivo sem inibidores (F_{al,2,5,branco}) e a incorporação de 1 % de aditivo com inibidores (F_{al,1,inib}) permite obter menor delaminação no corte comparando com a formulação padrão (F_{al,0,1} e F_{al,0,2}). A incorporação de maiores percentagens de aditivo com inibidores de corrosão provoca uma maior delaminação no corte do revestimento, verificando-se um efeito contrário ao esperado com a presença dos inibidores de corrosão.

Terminado o ensaio da câmara de humidade e analisando os dados na sua totalidade, conclui-se que a incorporação de 2,5 % do aditivo sem inibidores e a incorporação de 1 % do aditivo com inibidores de corrosão permite aos revestimentos obter um desempenho semelhante ao da formulação padrão, sem diferenças significativas. Concluiu-se que as observações deveriam ser efetuadas mais cedo (após 48 e 96 horas de exposição à câmara de humidade), de modo a obter-se um conjunto de dados maior, que permitisse acompanhar a evolução da degradação dos revestimentos, despistando-se assim qualquer efeito, benéfico ou não, resultante da presença do aditivo em estudo. Quando foi feita a primeira observação os provetes encontravam-se já num estado de elevada degradação, (nomeadamente no que toca ao empolamento generalizado) verificando-se poucas diferenças de desempenho entre as diferentes formulações. Na Figura 37 compara-se o aspeto dos revestimentos com as formulações F_{al,1,inib} e F_{al,1,branco}, uma vez que são as formulações que apresentaram melhor e pior desempenho, respetivamente, terminado o ensaio de câmara de humidade.

**Figura 37-** Provetes revestidos com as formulações F_{al,2,5,branco} e F_{al,1,branco} após término do ensaio de câmara de humidade

No Apêndice C, encontram-se imagens dos provetes após término dos ensaios de câmara de humidade e após efetuada a decapagem parcial dos provetes, de modo a avaliar o estado do substrato. No caso das formulações em análise correspondem, respetivamente, as figuras: Figura C. 9 à Figura C. 14. Observou-se que os substratos revestidos com as formulações F_{al,0,1} e F_{al,1,inib} não apresentam corrosão no substrato, enquanto que os substratos revestidos com as formulações F_{al,2,5,branco} e F_{al,5,inib} apresentam corrosão elevada no substrato ferroso.

De forma a avaliar a estabilidade das diferentes formulações do primário, efetuou-se o ensaio de estabilidade acelerada, no qual as formulações foram sujeitas às temperaturas de 23 e 40 °C durante 21 dias (devido aos prazos de entrega da dissertação, não foi possível manter os 30 dias). Terminado este período o grau de moagem e a viscosidade foram medidos para comparação com os valores iniciais. A evolução destes parâmetros encontra-se representada nas figuras: Figura 38 e Figura 39.

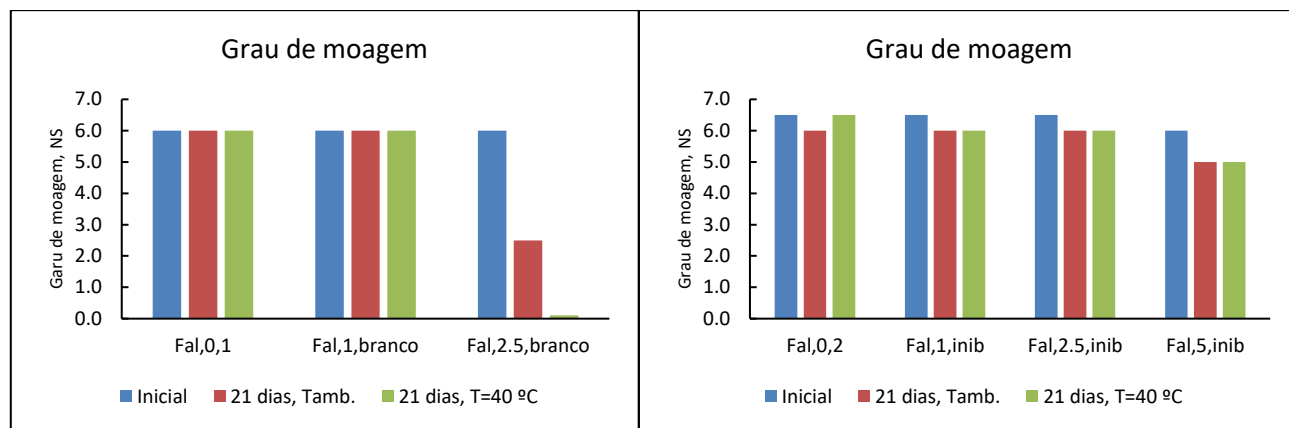


Figura 38- Grau de moagem inicial e após o ensaio de estabilidade acelerada para as formulações com aditivo (sem e com inibidores).

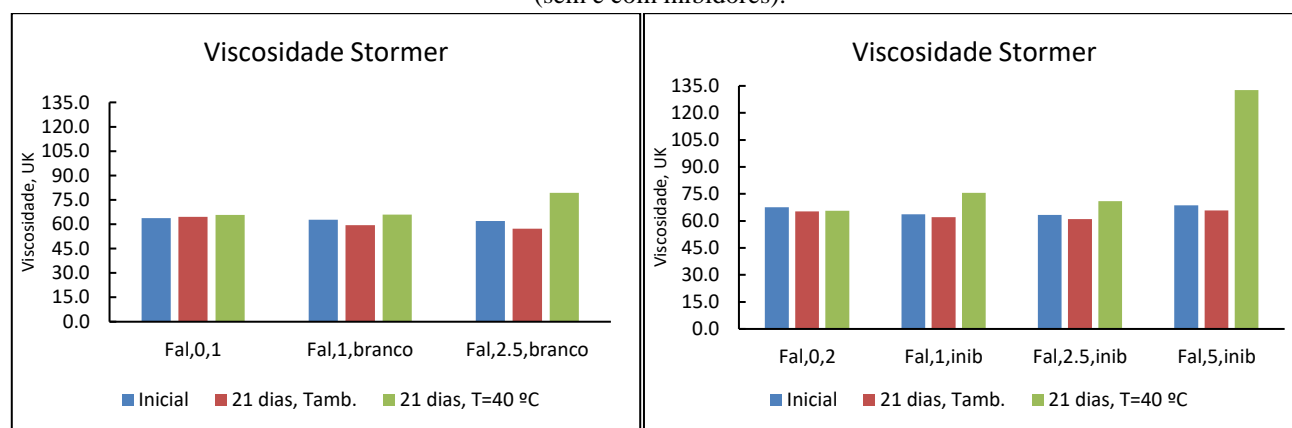


Figura 39- Viscosidade inicial e após o ensaio de estabilidade acelerada para as formulações com aditivo (sem e com inibidores).

Pela análise da Figura 38, para as partículas sem inibidores, verifica-se que para as formulações $F_{al,0,1}$ e $F_{al,1,branco}$, não ocorre qualquer alteração do grau de moagem após o período de armazenamento. Na formulação $F_{al,2,5,branco}$ verifica-se uma regressão do grau de moagem após o período de armazenamento, indicando a ocorrência de floculação, mais severa no ensaio à temperatura de 40 °C. Quanto às partículas com inibidores, verifica-se a ocorrência de uma ligeira regressão do grau de moagem, para ambas as temperaturas em estudo, não sendo, no entanto, esta alteração significativa. Quanto à viscosidade (Figura 39), verifica-se que nas formulações $F_{al,2,5,branco}$ e $F_{al,5,inib}$ há aumento significativo da viscosidade dos produtos à temperatura de 40 °C.

A regressão do grau de moagem na formulação $F_{al,2,5,branco}$, juntamente com o espessamento observado nas formulações $F_{al,2,5,branco}$ e $F_{al,5,inib}$, é indicativo de alguma incompatibilidade do aditivo com matérias-primas presentes na formulação (nomeadamente com agentes molhantes ou com o ligante). A incorporação do aditivo (com e sem inibidores de corrosão), nas percentagens em questão, afeta a estabilidade deste tipo de produtos.

4.2.3. Ensaios de caracterização dos revestimentos

Da mesma forma que no caso do primário epóxico, efetuou-se o ensaio de EIS para as diferentes formulações modificadas do primário alquídico de base aquosa, de modo a entender qualitativamente de que forma as propriedades barreira dos revestimentos são influenciadas pela incorporação dos aditivos com e sem inibidores de corrosão.

Para a formulação $F_{al,0,1}$ após 1h, 24h e 1 semana de imersão obteve-se as seguintes respostas: a) logaritmo da impedância normalizada ($\text{Log}_{10} (|Z|)$) em função do logaritmo da frequência ($\text{Log}_{10} (Freq)$); b) ângulo de fase (Z_{phz}) em função do logaritmo da frequência ($\text{Log}_{10} (Freq)$), apresentadas de modo gráfico na Figura 40.

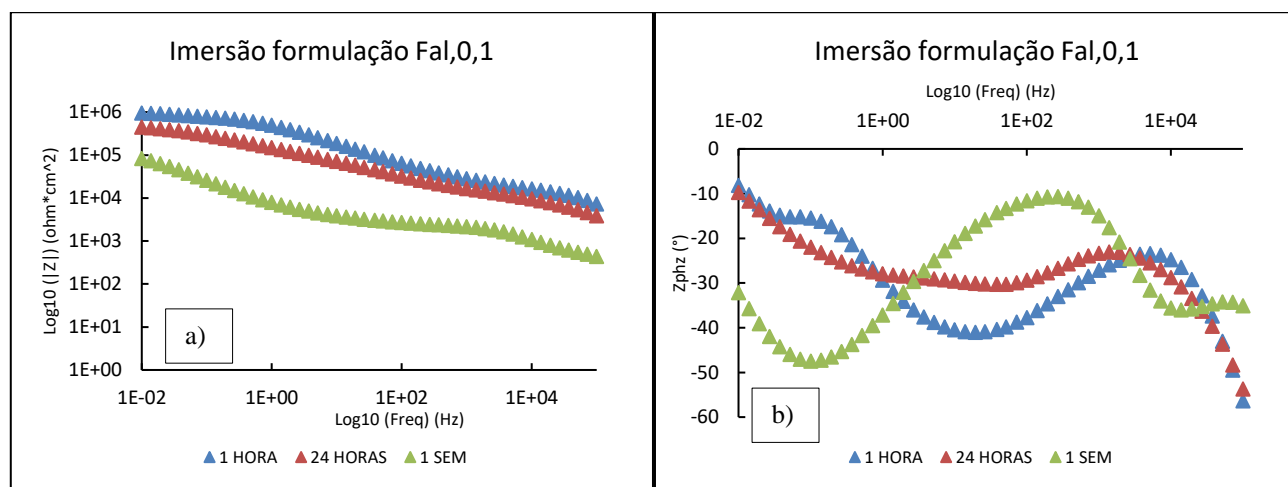


Figura 40- Comparação das respostas obtidas para a formulação $F_{al,0,1}$ após os períodos de imersão: 1h, 24h e 1 semana.

Ao longo do tempo de imersão verifica-se que as respostas do revestimento $F_{al,0,1}$ demonstram 3 constantes de tempo, caso se pretendesse realizar os respetivos *fittings*. Também se observa pela imagem a) a redução da magnitude da impedância em função do período de imersão.

Após 1 semana de imersão o sistema adquire um caráter difusional, pelo aparecimento de mais do que uma constante de tempo, que se identificam pelos picos representados, sugerindo a ocorrência de transferência de massa (produtos de corrosão) com a redução dos valores de ângulo de fase (imagem b)).

Seguidamente, avaliou-se a influência dos aditivos (com e sem inibidores intercalados) nas propriedades barreira dos revestimentos. Face aos resultados obtidos verificou-se que as formulações aditivadas apresentam respostas mais complexas, expondo-se as conclusões qualitativas mais relevantes na análise da Figura 41.

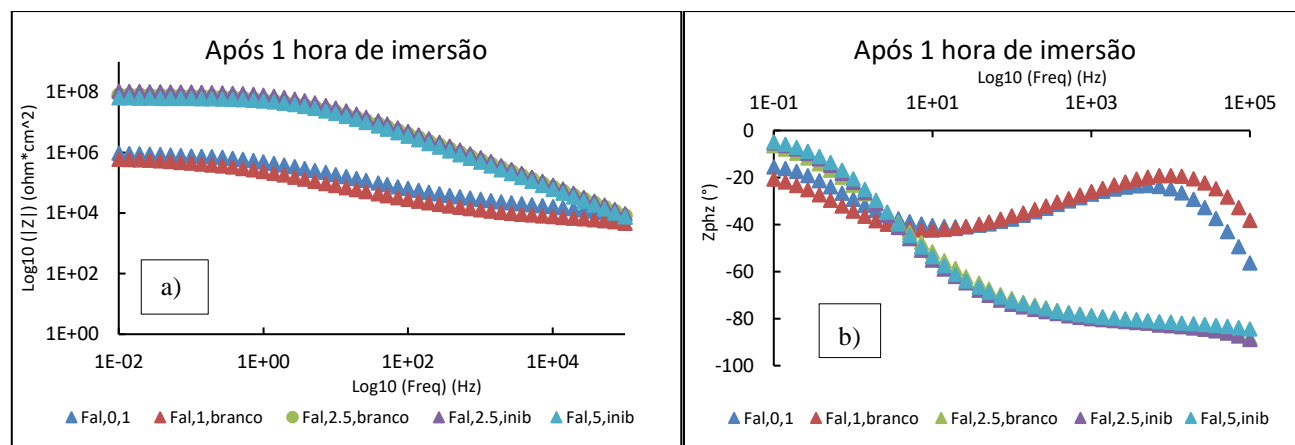


Figura 41- Comparação das respostas obtidas para as formulações $F_{al,0,1}$, $F_{al,1,branco}$, $F_{al,2,5,branco}$, $F_{al,2,5,inib}$ e $F_{al,5,inib}$ após 1 hora de imersão.

Pela análise da Figura 41 (imagem a)) verifica-se que a formulação $F_{al,1,branco}$ apresenta uma ligeira diminuição das propriedades barreira face à formulação $F_{al,0,1}$ apesar do perfil do espectro ser semelhante. Todos os restantes sistemas em estudo apresentaram melhoria das mesmas propriedades após 1 hora de imersão. Os revestimentos com incorporação de 2,5% de aditivo com e sem mistura de inibidores e incorporação de 5% do aditivo com mistura de inibidores apresentaram as resistências mais elevadas (melhores propriedades barreira), detetando-se apenas uma constante de tempo face às respostas obtidas. Dos 3 revestimentos aquele que apresentou melhor desempenho após 1 horas de imersão foi o correspondente à formulação $F_{al,2,5,inib}$.

Ao fim de 1 semana de imersão verificou-se a mesma tendência para os revestimentos com propriedades barreira inferiores ($F_{al,0,1}$, $F_{al,1,branco}$). O revestimento que apresentava maior resistência (maior magnitude de impedância) foi o correspondente à formulação $F_{al,2,5,inib}$, seguido do correspondente à formulação $F_{al,5,inib}$, Figura H. 2 do Apêndice H.

Não foi possível validar os resultados obtidos do ensaio de EIS com os obtidos dos ensaios de envelhecimento da CIN, visto que a primeira observação e avaliação foi feita às 120 horas. Por esta altura, todos os revestimentos apresentavam uma degradação muito elevada com diferenças pouco significativas entre eles.

4.3. Balanço global de ambos os primários aditivados

Para o primário epóxico de base solvente, finalizado o ensaio de nevoeiro salino, conclui-se que as diferentes formulações com incorporação do aditivo, com e sem inibidores de corrosão, nas diferentes percentagens, não apresentam vantagens em termos de proteção anticorrosiva face ao padrão, uma vez que as diferenças que se observam são pouco significativas. Todas as formulações aditivadas apresentam empolamento generalizado no revestimento superior ao padrão, descoloração dos revestimentos e falha de aderência do revestimento ao substrato após o ensaio. Quanto ao ensaio da câmara de humidade, conclui-se que a formulação que apresentou um desempenho melhor foi a formulação padrão. A incorporação do aditivo (com e sem inibidores) em ambientes semelhantes aos do ensaio em análise prejudica o desempenho do revestimento, dada a elevada infiltração de solução no revestimento, especialmente quanto maior é a percentagem incorporada, causando empolamento generalizado elevado e a descoloração dos revestimentos. Para que se pudesse

incorporar estes aditivos seria necessário resolver esse problema. Esta elevada infiltração da água no revestimento, justifica-se pela elevada afinidade dos componentes presentes na composição do aditivo com a água, potenciada pela estrutura porosa dos mesmos. Ainda que estejam presentes os inibidores de corrosão e atuem, como se verifica nas avaliações da corrosão no corte, o elevado empolamento que se verifica no revestimento inviabiliza a incorporação deste aditivo no primário epóxico de base solvente.

Para o primário aquoso de base aquosa, após o ensaio de nevoeiro salino, verifica-se que a incorporação do aditivo, com e sem mistura de inibidores de corrosão, especialmente em quantidades superiores, provoca um maior empolamento na região do corte, resultante da infiltração da solução salina. Quanto ao ensaio de resistência à humidade verifica-se que a incorporação de 2,5 % de aditivo sem inibidor permite obter um desempenho semelhante ao obtido na formulação padrão, tendo estas sido as formulações que apresentam melhor desempenho. A incorporação de aditivo com inibidor não proporciona melhorias no desempenho dos revestimentos. Concluiu-se que as observações deveriam ter sido efetuadas mais cedo, talvez após 48 e 96 horas de exposição à atmosfera húmida da câmara de humidade, de modo a se obter um conjunto de dados maior que permitisse acompanhar a evolução da degradação, despistando assim qualquer efeito, benéfico ou não, pela presença do aditivo em estudo. Quando foi feita a primeira observação os provetes já se encontravam num estado de elevada degradação, verificando-se poucas diferenças entre o desempenho das diferentes formulações.

5. Conclusão

Este trabalho consistiu no estudo da incorporação de aditivos com capacidade de auto-reparação funcional em formulações de primários anticorrosivos para melhoria e/ou extensão das suas propriedades anticorrosivas. Foram realizados ensaios com um primário epóxico de base solvente e um primário alquídico de base aquosa, consistindo os aditivos testados em partículas LDHs sem e com inibidores de corrosão intercalados.

Terminados todos os ensaios para concentrações crescentes de aditivos, concluiu-se que a incorporação destes aditivos não permite obter uma melhoria nas propriedades anticorrosivas de nenhum dos primários estudados. Verificou-se uma diminuição das propriedades barreira face à formulação padrão para o primário epóxico de base solvente. O fraco desempenho das versões contendo estes aditivos (notório essencialmente pelo surgimento de empolamento generalizado e descoloração severos) nos ensaios de envelhecimento acelerado, terá origem na elevada solubilidade em água do nitrato (constituente dos LDH que atua por permuta iónica com as espécies agressivas do meio) e do nitrito (no caso das partículas contendo este inibidor de corrosão), levando à infiltração da água na película por fenómenos de osmose.

Apesar do comportamento anticorrosivo não ser o pretendido, a incorporação destes aditivos na formulação do primário epóxico de base solvente não afetou as suas propriedades mecânicas, nem acarretou qualquer fenómeno anómalo no processo de fabrico ou estabilidade dos produtos em embalagem. Relativamente ao primário alquídico de base aquosa, verificou-se que estes aditivos não interferem nas suas propriedades mecânicas, observando-se, contudo, alguns problemas de fabrico aquando da incorporação de 5 % de aditivo sem inibidor intercalado, que se deverá à interação entre este aditivo na quantidade utilizada e a matriz do sistema. A incorporação de aditivos desta natureza neste sistema, originou flutuações na viscosidade dos produtos durante armazenamento e demonstrou a tendência que estes apresentam à regressão do grau de moagem.

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica realizados para o primário epoxídico de base solvente demonstraram resultados concordantes com aqueles obtidos nos ensaios de envelhecimento acelerado, sendo a formulação padrão a que apresentou melhor desempenho anticorrosivo. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica realizados para o primário alquídico de base aquosa demonstraram que poderá haver espaço para a melhoria do desempenho deste primário pela incorporação destas partículas contendo a mistura de inibidores em estudo. Concluindo-se que o acompanhamento da evolução da degradação dos revestimentos deste primário nos ensaios de envelhecimento acelerado deveria ter sido realizado em intervalos mais curtos, pois a primeira observação destes aconteceu já numa fase avançada da sua degradação e as diferenças entre as formulações eram ténues.

No futuro, seria interessante avançar-se com uma otimização destas formulações quanto à percentagem de incorporação ideal e substituição de matérias-primas do produto por outras mais compatíveis e com menos efeitos adversos na *performance* para que os resultados sejam mais promissores que os obtidos.



Uma sugestão de trabalho futuro é o estudo da incorporação deste tipo de materiais em primários epoxídicos de base aquosa fazendo, desta forma, o paralelismo com o produto de base solvente de natureza epoxídica testado neste âmbito. Sugere-se também a modificação das partículas LDH quanto à redução da sua solubilidade e aumento da compatibilidade com as matrizes poliméricas utilizadas, para obtenção de uma melhoria da sua estabilidade coloidal no meio no qual são introduzidas.

6. Bibliografia

- [1] J. L. Nogueira, *Noções Básicas de Tintas e Vernizes- Volume I*, ARCP-Asso. .
- [2] “‘Added value sheets’ - A short history of paints and coatings,” *CEPE publication*.
- [3] Grand View Research, “Smart Coating Market Size By 2024,” 2018. [Online]. Available: <https://goo.gl/aw3buL>. [Accessed: 04-Jun-2018].
- [4] Global Smart Coating Market Size & Share, “Industry Report, 2018-2024.” [Online]. Available: <https://goo.gl/5d8YHf>. [Accessed: 06-Jun-2018].
- [5] “CIN Corporativo - Investigação e Desenvolvimento.” [Online]. Available: <https://goo.gl/zJ6jRg>. [Accessed: 27-Feb-2018].
- [6] “CIN Corporativo - Políticas e Certificações.” [Online]. Available: <https://goo.gl/oaLa8e>. [Accessed: 27-Feb-2018].
- [7] “CIN Corporativo - Dimensão.” [Online]. Available: <https://goo.gl/YC1Yig>. [Accessed: 27-Feb-2018].
- [8] Coatings World, “2017 Global Rankings Of The TOP Manufacturers Of Paints And Coatings.” [Online]. Available: <https://goo.gl/7QzhjH>. [Accessed: 07-Jun-2018].
- [9] Vijay Mannari and Chintankumar J. Patel, *Understanding Coatings Raw Materials*. Hanover, Germany: European Coatings Library, 2015.
- [10] “Norma ISO 4618:2014- Paints and varnishes: Terms and definitions,” 2014.
- [11] A. S. Khanna, *High-performance organic coatings*, Khanna, An. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [12] J. L. Nogueira, *Noções Básicas de Tintas e Vernizes- Volume II*, ARCP-Asso. .
- [13] *Painting: New Construction and Maintenance*. Washington DC: U.S. Army Corps of Engineers, 1995.
- [14] CIN- Corporação Industrial do Norte, “Revestimentos para proteção anticorrosiva de estruturas metálicas.”
- [15] “ISO 12944-1:2017- Corrosion protection of steel structures by protective paint systems,” *International Organization for Standardization*. [Online]. Available: <https://goo.gl/8MHLNa>. [Accessed: 10-Jun-2018].
- [16] N. R. Roobol, *Industrial Painting: Principles and Practices*, First Edit. Hitchcock Publishing Co., 1991.
- [17] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, First edit. Sheffield, UK: Springer-Science+Business Media, B.V., 1993.
- [18] “Norma ISO 6744-1:1999- Binders for paints and varnishes - Alkyd resins - Part 1: General methods of test,” *International Organization for Standardization*. [Online]. Available: <https://goo.gl/o9Gy6j>.
- [19] J. S. Waters, *Environmentally Conscious Painting*, Kansas Sma. Kansas, USA, 1996.
- [20] “Norma ISO 8044:2015- Corrosion of metals and alloys: Basic terms and definitions,” 2015.
- [21] L. L. Shreir, *Corrosion: Metal, Environment, Reactions*, Third Edit. London, England: Butterworth-Heinemann, 1994.
- [22] P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, Seventh Ed. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [23] R. W. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering*, 4th editio. WILEY-INTERSCIENCE, 2008.
- [24] T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, *European Coatings Handbook*, Second Edi. Hannover, Germany: Vincentz Network GmbH & Co KG, 2010.
- [25] “Industrial and Engineering Chemistry Research,” *ACS Publ.*, vol. 55, no. 47, pp. 12167–12300, 2016.



- [26] A. Bastos, “Comportamento Anticorrosivo de Tintas de Base Aquosa aplicadas em substratos ferrosos,” 1999.
- [27] M. F. Montemor *et al.*, “Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of LDHs and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors,” *Elsevier*, vol. 2011.
- [28] M. Samadzadeh, S. H. Boura, M. Peikari, S. M. Kasiriha, and A. Ashrafi, “A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 68, no. 3, pp. 159–164, 2010.
- [29] M. L. Zheludkevich, J. Tedim, and M. G. S. Ferreira, “‘Smart’ coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers,” *Electrochim. Acta*, vol. 82, pp. 314–323, 2012.
- [30] W. Zhang, L. P. Liao, and Y. Zhao, “Incorporating microcapsules in smart coatings for corrosion protection of steel,” *Woodhead Publ. Ltd.*, 2014.
- [31] S. R. White *et al.*, “Autonomic healing of polymer composites,” *Macmillan Mag.*, 2001.
- [32] Katherine Bourzac, “First Self-Healing Coatings,” *MIT Technology Review*, 2008. [Online]. Available: <https://goo.gl/iUajWc>. [Accessed: 17-Jun-2018].
- [33] M. Serdechnova *et al.*, “Interlayer intercalation and arrangement of 2-mercaptobenzothiazolate and 1,2,3-benzotriazolate anions in LDHs: In situ X-ray diffraction study,” *J. Solid State Chem.*, vol. 233, pp. 158–165, 2016.
- [34] T. L. P. Galvao, C. S. Neves, M. L. Zheludkevich, J. R. B. Gomes, J. Tedim, and M. G. S. Ferreira, “How Density Functional Theory Surface Energies May Explain the Morphology of Particles, Nanosheets, and Conversion Films Based on LDHs,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 4, pp. 2211–2220, 2017.
- [35] J. Tedim *et al.*, “Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings,” *Corros. Sci.*, vol. 55, pp. 1–4, 2012.
- [36] Smallmatek, “Smart additives.” Aveiro, Portugal.
- [37] Smallmatek, “Technical Data Sheet: Addprime AC 1.00,” Aveiro, Portugal, 2015.
- [38] “Norma ISO 3251:2008- Determination of non-volatile-matter content,” *International Organization for Standardization*. [Online]. Available: <https://goo.gl/cbLWTQ>. [Accessed: 31-Mar-2018].
- [39] “ASTM D1200 - 10 (2014) Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup,” *ASTM International*. [Online]. Available: <https://goo.gl/goXKZ3>. [Accessed: 31-Mar-2018].
- [40] “Norma ISO 2811-1:2016 — Determination of density — Part 1: Pycnometer method,” *International Organization for Standardization*. [Online]. Available: <https://goo.gl/wkU57k>. [Accessed: 31-Mar-2018].
- [41] “Norma ASTM D823-95: Standard Practices for Producing Films of Uniform Thickness of Paint and Related Products on Test Panels,” *American Society for Testing and Materials*. [Online]. Available: <https://goo.gl/FTxbnh>.
- [42] “Norma ISO 3233-3:2015- Determination of the percentage volume of non-volatile matter,” *International Organization for Standardization*. [Online]. Available: <https://goo.gl/W9r6HX>.
- [43] “Norma ISO 2808:2007- Paints and varnishes- Determination of film thickness,” *International Organization for Standardization*. [Online]. Available: <https://goo.gl/BuBspL>.
- [44] “Norma ISO 2409:2013- Paints and varnishes- Cross-cut test,” *International Organization for Standardization*. [Online]. Available: <https://goo.gl/rshMnh>.
- [45] “Norma ISO 1522:2006- Paints and varnishes- Pendulum damping test,” *International Organization for Standardization*. [Online]. Available: <https://goo.gl/zoHC8y>.
- [46] Elcometer, “Elcometer 3045 Persoz & König Pendulum Hardness Tester.” [Online]. Available: <https://goo.gl/DqGTyj>. [Accessed: 17-Jun-2018].
- [47] “Norma ASTM D522: Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings,” *American*



- Society for Testing and Materials*. [Online]. Available: <https://goo.gl/qwnpHC>.
- [48] Twilight, “Mandril Cónico.” [Online]. Available: <https://goo.gl/VhJj5b>. [Accessed: 17-Jun-2018].
- [49] “Norma ISO 6272-1:2011- Rapid-deformation (impact resistance) tests,” *International Organization for Standardization*. [Online]. Available: <https://goo.gl/ektUJB>.
- [50] Cole-Parmer, “BYK-Gardner PF-1120 Heavy-Duty Impact Tester, 160 in -lb Maximum from Cole-Parmer.” [Online]. Available: <https://goo.gl/GSx4bi>. [Accessed: 17-Jun-2018].
- [51] “Norma ISO 11997-1:2017-Determination of resistance to cyclic corrosion conditions,” *International Organization for Standardization*. [Online]. Available: <https://goo.gl/v5U6En>.
- [52] “Norma ISO 4628-2:2016-Evaluation of degradation of coatings- Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance,” *International Organization for Standardization*. [Online]. Available: <https://goo.gl/Hu9hqZ>.
- [53] “Norma ISO 4628-8:2012- Paints and varnishes- Evaluation of degradation of coatings- Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance- Part 8: Assessment of degree of delamination and corrosion around a scribe .” [Online]. Available: <https://goo.gl/XZCgMp>.
- [54] “Norma ISO 6270-2:2017- Paints and varnishes- Determination of resistance to humidity- Part 2: Condensation (in-cabinet exposure with heated water reservoir).” [Online]. Available: <https://goo.gl/64osLX>.
- [55] “Norma CIN 062,” Maia, Porto.
- [56] M. G. S. Ferreira, *Corrosão de materiais*, Departamen. Aveiro, Portugal, 2001.
- [57] M. A. Brett, *Eletroquímica- Princípios, Métodos e Aplicações*, Almedina. Coimbra, Portugal, 1996.

Apêndices

Apêndice A- Controlo das diferentes formulações de ambos os primários anticorrosivos fabricados

Tabela A. 1- Controlo das diferentes formulações fabricadas do primário epóxico de base solvente com a incorporação de aditivo sem inibidor.

	F_{ep,0,1}		F_{ep,1,branco}		F_{ep,2,5,branco}		F_{ep,5,branco}	
	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental
Massa volúmica (g.mL ⁻¹)	1,303-1,383	1,354	1,320-1,380	1,345	1,324-1,384	1,345	1,268-1,328	1,307
Viscosidade Ford 4 (seg.)	35-45	43,6	35-45	42,3	35-45	44,4	35-45	42,1
Matéria volátil (%)	36,4-40,4	35,6	36,4-40,4	36,2	36,4-40,4	34,0	36,4-40,4	39,3

Tabela A. 2- Controlo das diferentes formulações fabricadas do primário epóxico de base solvente com a incorporação de aditivo com mistura de inibidores.

	F_{ep,0,2}		F_{ep,1,inib}		F_{ep,2,5,inib}		F_{ep,5,inib}	
	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental
Massa volúmica (g.mL ⁻¹)	1,312-1,372	1,360	1,316-1,376	1,349	1,324-1,384	1,342	1,218-1,278	1,274
Viscosidade Ford 4 (seg.)	35-45	41,0	35-45	40,2	35-45	43,1	35-45	38,6
Matéria volátil (%)	36,7-40,7	36,5	36,4-40,4	37,3	37,1-38,7	38,4	42,5-46,5	38,0



Tabela A. 3- Controlo das diferentes formulações fabricadas do primário alquídico de base aquosa com a incorporação de aditivo sem inibidor.

	F_{al,0,1}		F_{al,1,branco}		F_{al,2,5,branco}	
	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental
Massa volúmica (g.mL ⁻¹)	1,153-1,213	1,203	1,148-1,208	1,200	1,149-1,209	1,192
Viscosidade Stormer (UK)	60-70	63,8	60,70	62,8	60-70	61,9
pH	8-8,5	8,15	8-8,5	8,08	8-8,5	8,05

Tabela A. 4- Controlo das diferentes formulações fabricadas do primário alquídico de base aquosa com a incorporação de aditivo com mistura de inibidores.

	F_{al,0,2}		F_{al,1,inib}		F_{al,2,5,inib}		F_{al,5,inib}	
	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental	Valor teórico	Valor experimental
Massa volúmica (g.mL ⁻¹)	1,153-1,213	1,190	1,148-1,208	1,205	1,146-1,206	1,195	1,144-1,204	1,166
Viscosidade Stormer (UK)	60-70	67,6	60-70	63,6	60-70	63,3	60-70	68,6
pH	8,-8,5	8,21	8-8,5	8,26	8-8,5	8,27	8-8,5	8,54

Apêndice B- Ensaio de nevoeiro salino das diferentes formulações de ambos os primários anticorrosivos em estudo



Figura B. 1- Provete revestido com a formulação $F_{ep,0,1}$ após 850 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.



Figura B. 2- Provete revestido com a formulação $F_{ep,1,branco}$ após 850 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.



Figura B. 3- Provete revestido com a formulação $F_{ep,2,5,branco}$ após 850 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.



Figura B. 4- Provete revestido com a formulação $F_{ep,5,branco}$ após 850 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.



Figura B. 5- Provete revestido com a formulação $F_{ep,0,2}$ após 850 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.

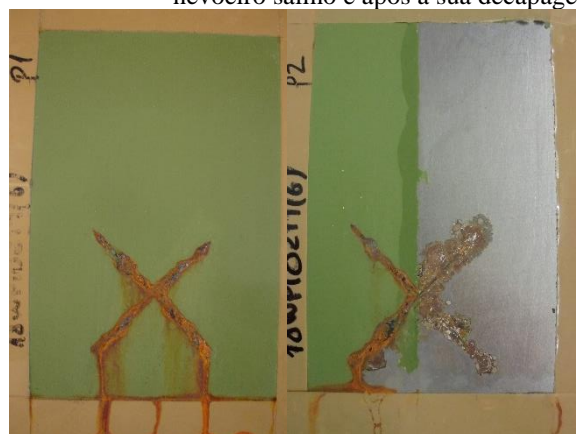


Figura B. 6- Provete revestido com a formulação $F_{ep,1,inib}$ após 850 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.



Figura B. 7- Provete revestido com a formulação $F_{ep,2.5,inib}$ após 850 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.

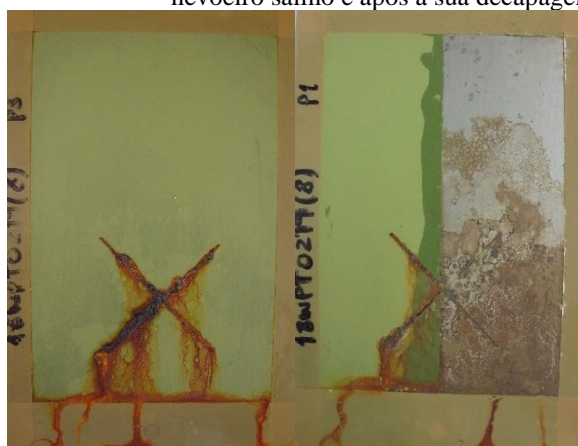


Figura B. 8- Provete revestido com a formulação $F_{ep,5,inib}$ após 850 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.

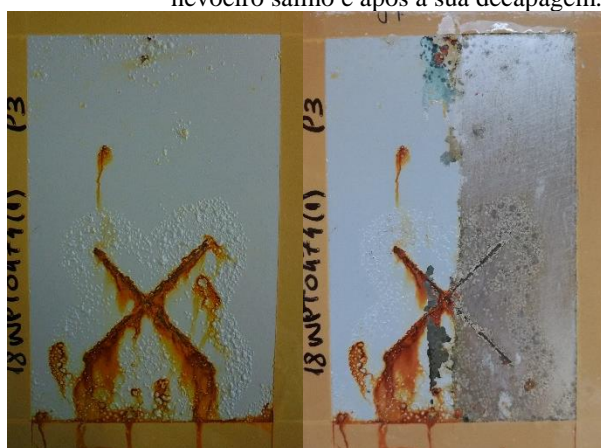


Figura B. 9- Provete revestido com a formulação $F_{al,0,1}$ após 170 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.

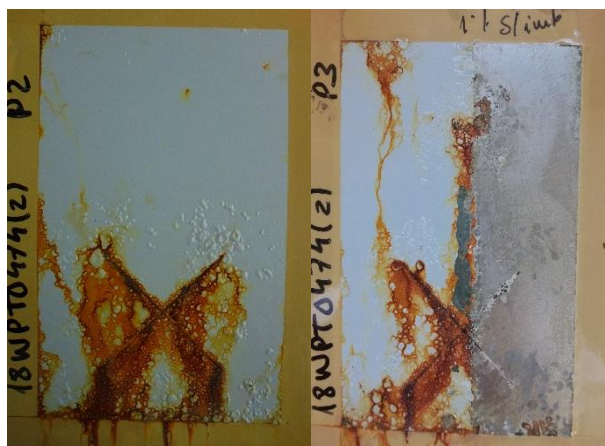


Figura B. 10- Provete revestido com a formulação $F_{al,1,branco}$ após 170 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.

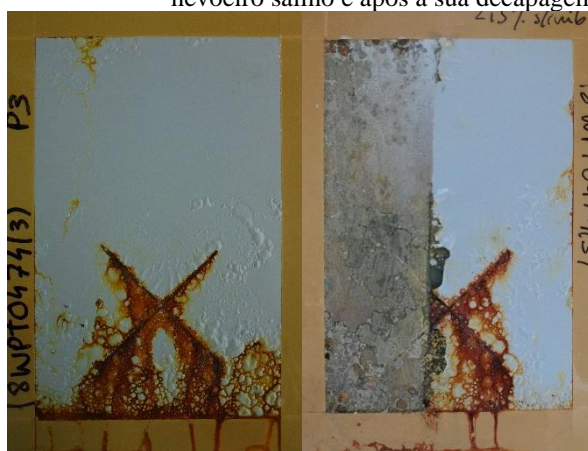


Figura B. 11- Provete revestido com a formulação $F_{al,2,5,branco}$ após 170 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.



Figura B. 12- Provete revestido com a formulação $F_{al,1,inib}$ após 170 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.



Figura B. 13- Provete revestido com a formulação $F_{al,2.5,inib}$ após 170 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.



Figura B. 14- Provete revestido com a formulação $F_{al,5,inib}$ após 170 horas do ensaio de nevoeiro salino e após a sua decapagem.

Apêndice C- Ensaio de câmara de humidade das diferentes formulações de ambos os primários anticorrosivos em estudo



Figura C. 1- Provete revestido com a formulação $F_{ep,0,1}$ após 850 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.

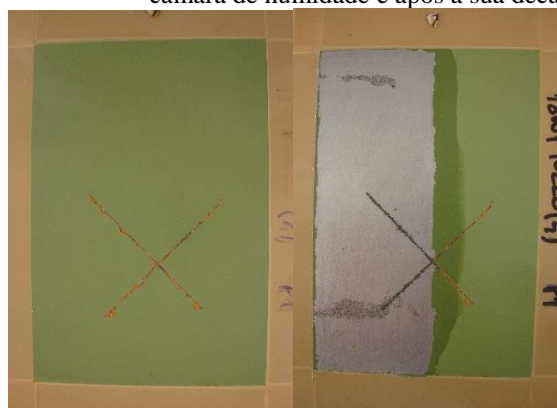


Figura C. 2- Provete revestido com a formulação $F_{ep,1,branco}$ após 850 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.

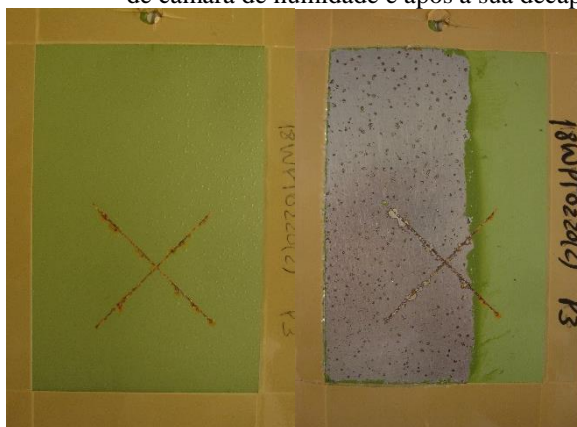


Figura C. 3- Provete revestido com a formulação $F_{ep,2,5,branco}$ após 340 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.



Figura C. 4- Provete revestido com a formulação $F_{ep,5,branco}$ após 340 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.



Figura C. 5- Provete revestido com a formulação $F_{ep,0,2}$ após 850 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.



Figura C. 6- Provete revestido com a formulação $F_{ep,1,inib}$ após 850 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.

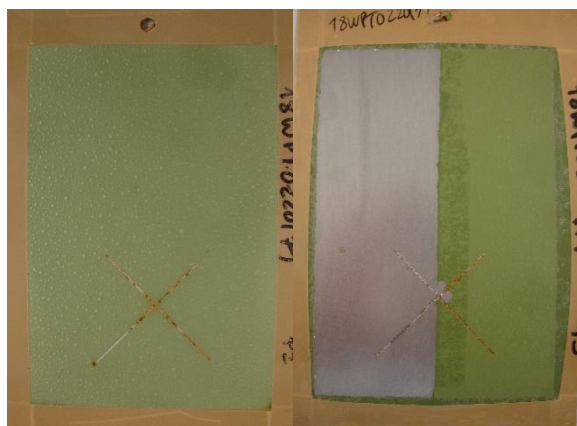


Figura C. 7- Provete revestido com a formulação $F_{ep,2.5,inib}$ após 170 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.



Figura C. 8- Provete revestido com a formulação $F_{ep,5,inib}$ após 170 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.

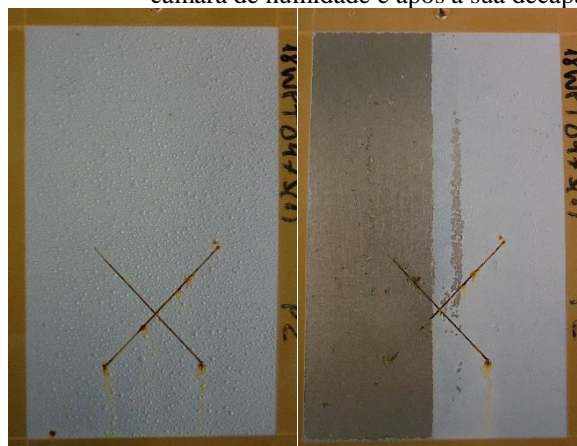


Figura C. 9- Provete revestido com a formulação $F_{al,0,1}$ após 120 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.

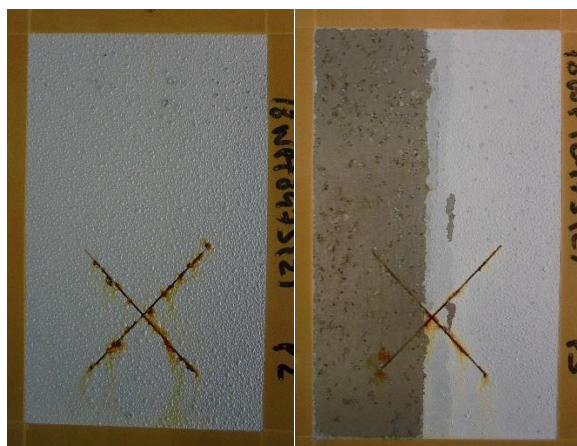


Figura C. 10- Provete revestido com a formulação $F_{al,1,branco}$ após 120 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.



Figura C. 11- Provete revestido com a formulação $F_{al,2,5,branco}$ após 120 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.

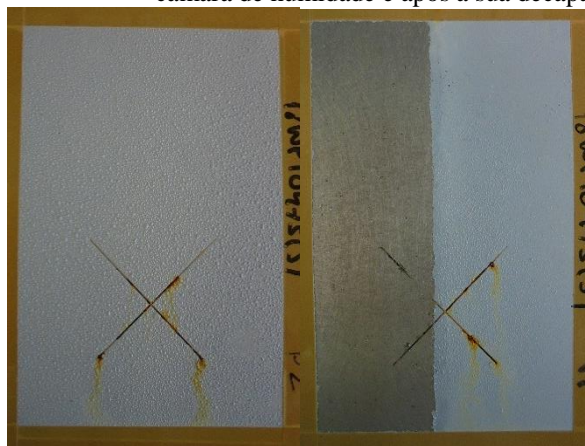


Figura C. 12- Provete revestido com a formulação $F_{al,1,inib}$ após 120 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.



Figura C. 13- Provete revestido com a formulação $F_{al,2.5,inib}$ após 120 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.



Figura C. 14- Provete revestido com a formulação $F_{al,5,inib}$ após 120 horas do ensaio de câmara de humidade e após a sua decapagem.

Apêndice D- Ensaio de dureza pendular Persoz



Figura D. 1- Aplicação da película de revestimento das diferentes formulações do primário anticorrosivo epóxico de base solvente em vidro para a realização do ensaio de dureza pendular Persoz.

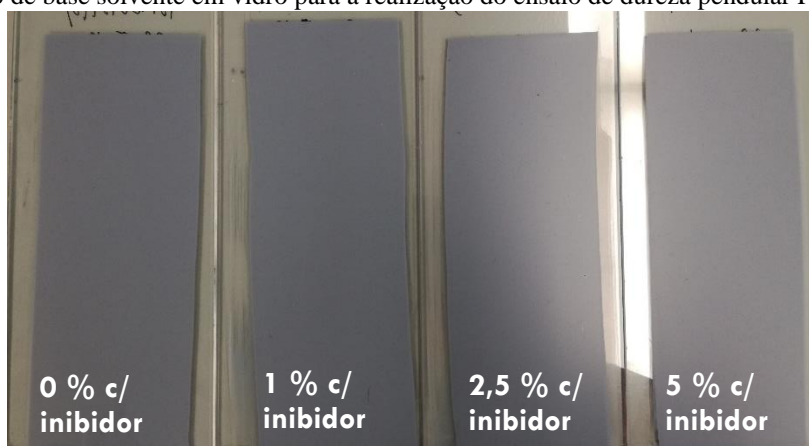


Figura D. 2- Aplicação da película de revestimento das diferentes formulações do primário anticorrosivo alquídico de base aquosa em vidro para a realização do ensaio de dureza pendular Persoz.

Apêndice E- Ensaio de aderência quadrícula



Figura E. 1- Ensaio da aderência quadrícula realizado num provete, após 24 horas e 7 dias da aplicação do revestimento, neste caso, umas das formulações do primário anticorrosivo epóxico de base solvente.

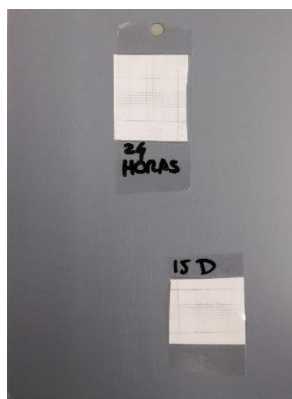


Figura E. 2- Ensaio da aderência quadrícula realizado num provete, após 24 horas e 15 dias da aplicação do revestimento, neste caso, umas das formulações do primário anticorrosivo alquídico de base aquosa.

Apêndice F- Ensaio de resistência ao choque

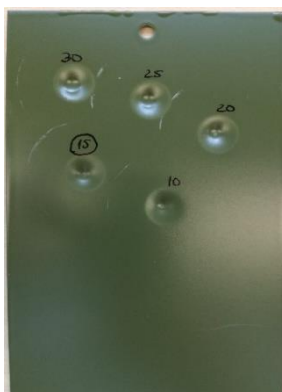


Figura F. 1- Ensaio da resistência ao choque realizado após 7 dias da aplicação do revestimento. O valor rodeado representa a altura a partir da qual há fissuração dos revestimentos.

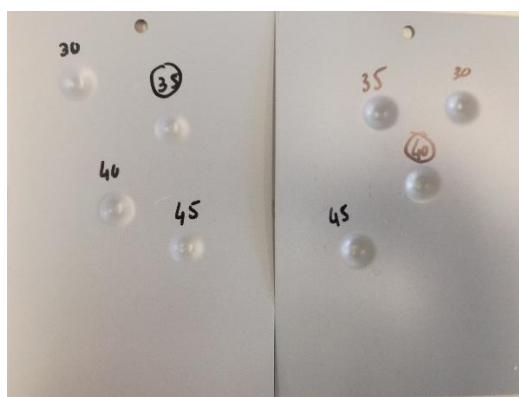


Figura F. 2- Ensaio da resistência ao choque realizado após 15 dias da aplicação do revestimento. O valor rodeado representa a altura a partir da qual há fissuração dos revestimentos.

Apêndice G- Ensaio da flexibilidade mandril cónica



Figura G. 1- Ensaio da flexibilidade mandril cónica, após 7 dias da aplicação do revestimento.



Figura G. 2- Ensaio da flexibilidade mandril cónica, após 15 dias da aplicação do revestimento.

Apêndice H- Espetroscopia de impedância eletroquímica

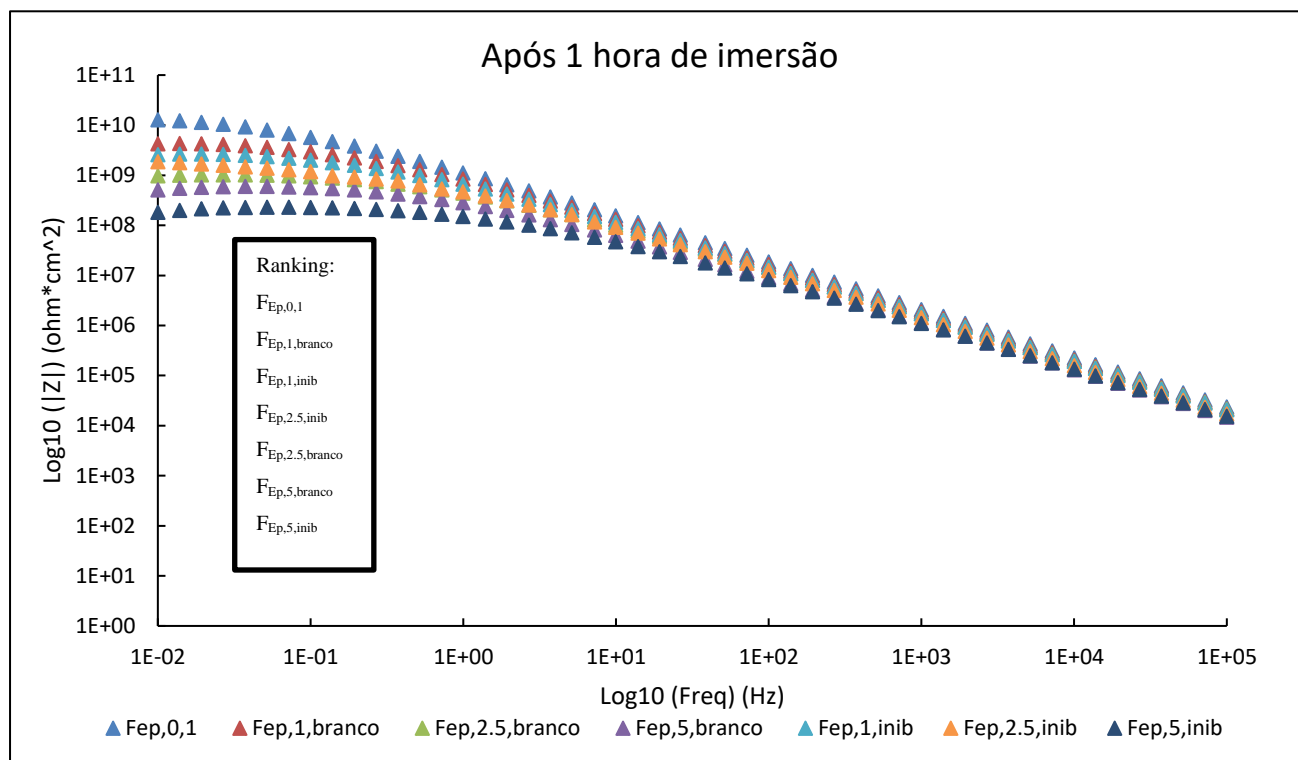


Figura H. 1- Comparação das respostas obtidas para todas as formulações do primário anticorrosivo epóxico de base solvente em estudo após 1 hora de imersão.

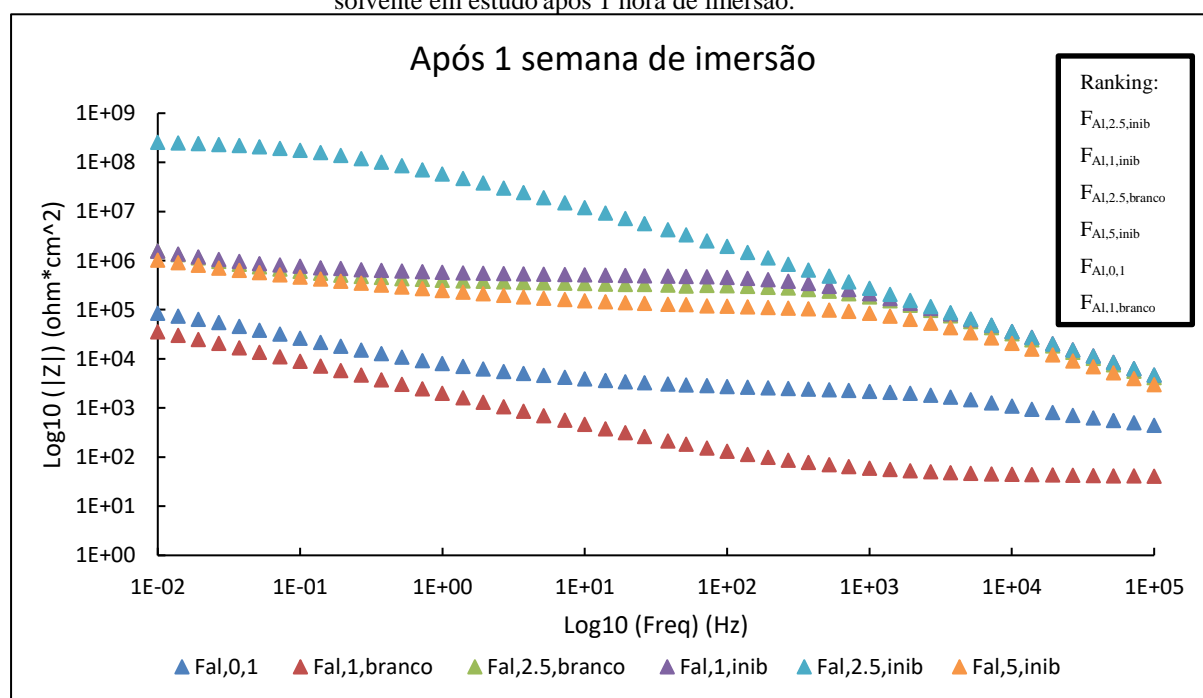


Figura H. 2- Comparação das respostas obtidas para todas as formulações do primário anticorrosivo alquídico de base aquosa em estudo após 1 semana.

Apêndice I- Espectroscopia de infravermelhos

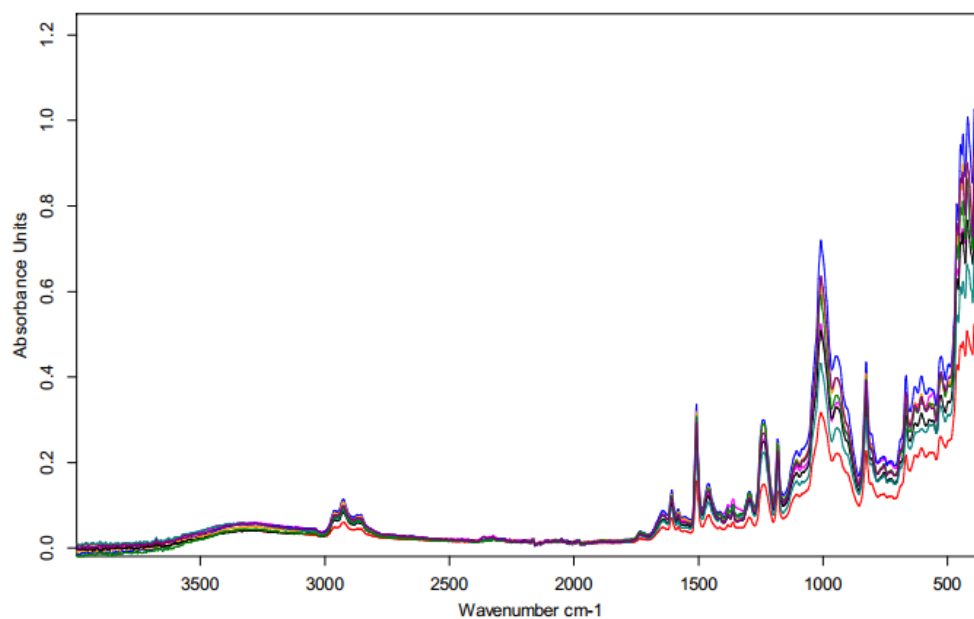


Figura I. 1- Comparação dos espectros de absorvância obtidos para todos os revestimentos do primário epóxico antes dos ensaios de envelhecimento acelerado.

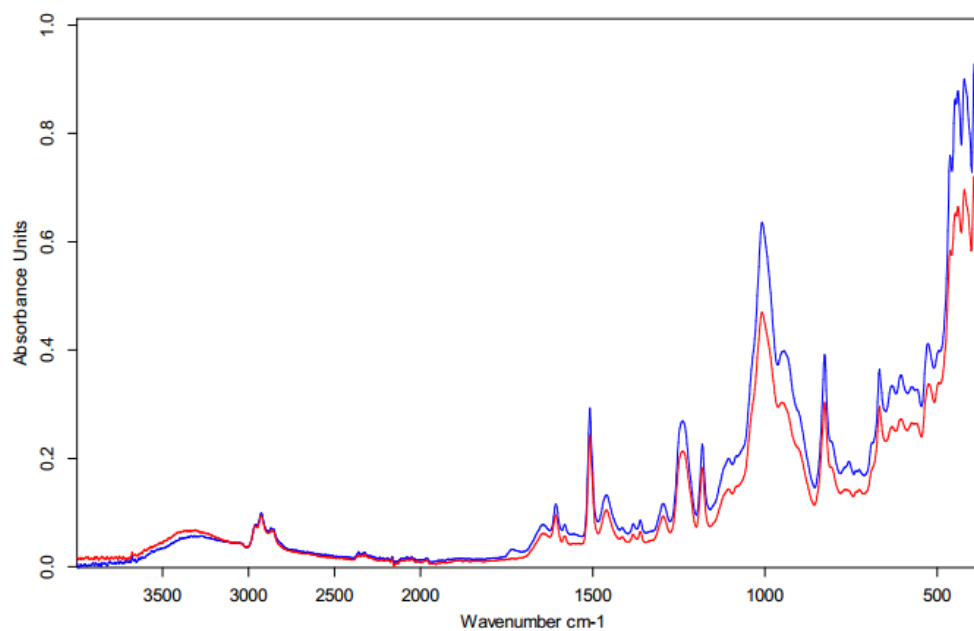


Figura I. 2- Comparação dos espectros de absorvância obtidos para o revestimentos $F_{Ep,0,1}$ antes do ensaio de nevoeiro salino (linha azul) e após o ensaio (linha vermelha).